

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Korozní a tribologické vlastnosti Ti slitin pro ortodontické aplikace

Corrosion and tribology properties of Ti – based alloys for orthodontic
application

Obsah

1. Úvod	1
2. Teoretická část	2
2.1 Požadavky na biokompatibilní materiály	2
2.2 Typy biokompatibilních materiálů	4
2.2.1 Základní rozdělení biokompatibilních materiálů.....	4
2.2.2 Nejčastěji používané materiály a jejich omezení	5
2.2.2.1 Ti slitiny.....	6
2.2.2.2 Nitinol.....	7
2.2.2.3 Odolnost Ti slitin proti otěru	8
2.2.2.4 Zubní materiály	10
2.3 Povlaky pro biokompatibilní materiály	10
2.3.1 Povlaky pro zvýšení odolnosti vůči otěru a korozi.....	10
2.3.2 Povlaky zlepšující integraci implantátu do lidského těla	11
2.3.3 Metoda sol – gel	12
2.3.3.1 Princip metody.....	13
2.3.3.2 Chemické aspekty polymerizace sol – gelu metalo – organickou cestou	14
2.3.3.3 Hybridní organicko / anorganické materiály	15
2.3.3.4 Technika nanášení	16
2.4 Tribologické a korozní aspekty degradace biokompatibilních materiálů.....	17
2.4.1 Vlastnosti povrchu.....	17
2.4.2 Mechanika tribologického kontaktu	18
2.4.3 Tření	20
2.4.3.1 Koeficient tření	20
2.4.3.2 Kvantifikace tření	20
2.4.4 Mechanismy degradace	21
2.4.4.1 Synergie.....	21
2.4.4.2 Materiálové toky.....	22
2.4.4.3 Modifikace povrchu během tření.....	23
2.4.5 Elektrochemické metody pro studium dentálních slitin	24
2.4.5.1 Měření volného potenciálu	25
2.4.5.2 Elektrochemická impedance.....	25
2.4.5.3 Potenciostatická zkouška.....	30
3. Experimentální část	32
3.1 Metalurgické charakteristiky	32
3.2 Elektrochemické a tribologické charakterizování materiálů	35
3.2.1 Metodika experimentů.....	35
3.2.2 Cyklický potenciodynamický polarizační test drátků bez tření.....	37
3.2.3 Anodická polarizace masivního vzorku NiTi s třením.....	40
3.2.4 Potenciodynamický polarizační test na masivním vzorku NiTi.....	44
3.2.5 Měření elektrochemické impedance NiTi	46
3.2.5.1 Metodika experimentu.....	46
3.2.5.2 Měření v pasivním stavu	47
3.2.5.3 Test se třením, $F_n = 2$ N, 10000 otáček.....	47
3.2.5.4 Test se třením, $F_n = 2$ N, 20000 otáček.....	51
3.2.5.5 Test se třením, $F_n = 3$ N, 10000 otáček, vz. č. 3	54

3.2.5.6 Test se třením, $F_n = 3$ N, 20000 otáček	57
3.2.5.7 Test se třením, $F_n = 5$ N, 10000 otáček	61
3.3 Příprava povlaků	65
3.3.1 Povlak 50 % PMMA + 50 % TEOS	66
3.3.2 Povlak 42 % GPTMS + 58 % TEOS	67
3.3.3 Povlak GPTMS + TEOS + Ludox	68
3.3.4 Povlak s částicemi TiO_2	69
3.3.5 Povlak GPTMS s částicemi TiO_2	71
4. Diskuze výsledků, závěry	72
5. Závěr	75
6. Seznam použité literatury	76
7. Použité symboly a jednotky	81

1. Úvod

Nitinol, slitina s jevem tvarové paměti a superelastická slitina byla objevena v roce 1962 v Naval Ordnance Laboratory. Unikátní mechanické vlastnosti tohoto materiálu ho předurčily pro použití v medicínské oblasti jako flexibilní medicínské nástroje a implantáty. Mechanické chování tohoto materiálu je již dobře popsáno. Situace je ovšem jiná s povrchem Nitinolu vůči biokompatibilitě. Biokompatibilita Nitinolu je založena na předpokladu, že titanové oxidy dominují na povrchu. Nicméně, oxidy tvořené na povrchu Nitinolu vždy obsahují jistý zlomek niklu. Oproti čistému titanu a slitině Ti6Al4V, které se jednoduše repasivují po poškození povrchu, oxidy na Nitinolu mají horší samoopravující schopnosti a horší odolnost vůči lokalizované korozi.

Titanové slitiny jsou chráněny na povrchu před korozí vrstvou oxidů o tloušťce 2 nm – 10 nm a tento film se tvoří spontánně během oxidačních podmínek. Otěr může lokálně poškodit nebo zničit povrchový film, což vede k silné zvýšení korozní rychlosti. Tento jev se nazývá tribokoroze. Tribokoroze v sobě zahrnuje mnoho synergických efektů mezi mechanickými a chemickými nebo elektrochemickými jevy. Proto je nutné modifikovat povrch Nitinolu s cílem zlepšení korozní odolnosti a biokompatibility.

Nicméně, je obtížné a drahé uniformně deponovat vrstvu TiO_2 na substrát metodami jako je CVD, depozicí asistovanou iontovým svazkem (IBAD) apod. Technika sol – gel je nízkoteplotní metoda přípravy povlaku chemickou cestou. Výhody této metody jsou, že s ní můžeme dosáhnout dobré kontroly povrchových vlastností, jako je chemické složení, tloušťka a topografie.

Tato diplomová práce se zabývá korozními a tribologickými vlastnostmi Ti slitin, jež jsou vhodné pro ortodontické aplikace. První část práce popisuje základní charakteristiky biokompatibilních materiálů, principy a důsledky procesu koroze a tribokoroze a možnosti přípravy povlaků s cílem zlepšení užitných vlastností z korozního a tribokorozního úhlu pohledu. Druhá část práce obsahuje praktickou část, tedy měření korozních a tribologických parametrů daných vzorků a přípravu povlaků metodou sol – gel.

2. Teoretická část

2.1 Požadavky na biokompatibilní materiály

Jako definici termínu biokompatibilní materiály můžeme použít jednu z nejčastěji používaných definic, která popisuje biokompatibilní materiál jako "jakoukoliv substanci (jinou než drogy) nebo kombinaci syntetických nebo přírodních substancí, které mohou být použity po nějaký časový úsek, kdy tato substance léčí, nahrazuje tkáň, orgán nebo plní nějaký úkol v těle". První zmínky o biokompatibilních materiálech jsou staré již přes 32000 let.

Biokompatibilní materiál musí splňovat následující požadavky [1]:

- a) Korozní odolnost a odolnost vůči otěru
- b) Biokompatibilita
- c) Bioadheze (integrace s kostní hmotou)
- d) Vhodné mechanické vlastnosti (tj. Youngův modul blízký hodnotě lidské kosti, únavová pevnost dle zamýšlené aplikace)
- e) Možnost jednoduché výroby, nízká cena

Korozní a třecí odolnost:

Nízká odolnost implantátů vůči otěru a korozi v tělních tekutinách vede k uvolňování nekompatibilních kovových iontů do těla. Uvolněné ionty zapříčiňují alergické a toxické reakce. Servisní interval materiálu je určen zejména odolností vůči abrazi a otěru. Nízká odolnost vůči otěru, rozvolňování implantátu a otřené zbytky zapříčiňují různé reakce v tkáních, kde se ukládají. Proto je velmi důležité se soustředit na vývoj materiálu s vysokou korozní a třecí odolností, jež by mohl dlouhodobě fungovat v lidském těle.

Biokompatibilita:

V systému implantát/tělo mohou nastat různé interakce a reakce vedoucí k následujícím jevům [1]:

- a) Korozním procesem je produkován tok elektronů v kovovém implantátu a tok iontů v přiléhající tkáni. Tento tok iontů v tkáni může porušit přirozený pohyb fyziologických iontů nervových buněk.
- b) Anorganické produkty implantátu, tj. primární korozní produkty, mohou pronikat do tělních tekutin a jimi se transportovat k různým orgánům, kde se mohou koncentrovat a mohou produkovat hypersenzitivní efekty, je – li překročen limit toxicity pro daný kov.
- c) Přímou reakcí implantátu nebo primárních korozních produktů s proteiny tkáně, mohou zapříčinit alergii nebo zánět.
- d) Produkce H_2O_2 zanícenými články a rozkladem H_2O_2 s tvořením hydroxylových radikálů zapříčiní poškození biologického systému.

Bioaktivní materiály jsou vysoce preferovány jelikož nabízejí zvýšenou možnost integrace s okolní kostí či tkání.

Mechanické vlastnosti:

Mezi základní mechanické vlastnosti patří tvrdost, mez pevnosti v tahu, Youngův modul a tažnost. Jestliže materiál použitý pro implantát praskne díky neadekvátnímu zatížení nebo neshodě v mechanických vlastnostech mezi kostí a implantátem, poté můžeme tento materiál označit jako biomechanicky nekompatibilní. Od materiálu nahrazující kost se očekává mít Youngův modul podobný lidské kosti. Youngův modul kosti se liší v hodnotách od 4 GPa do 30 GPa v závislosti na typu kosti a směru zatížení. Běžné materiály používané pro implantáty mají tuhost vyšší než má kost, což zabraňuje potřebnému napětí, aby bylo přenášeno na přiléhající kost, toto vyústí ve vstřebávání kosti okolo implantátu a to následně vede k uvolnění implantátu od kosti. Tato biomechanická nekompatibilita, která vede k odumírání kostních článků se nazývá "efekt stínění napětí" (*angl. stress shielding effect*).

2.2 Typy biokompatibilních materiálů

2.2.1 Základní rozdělení biokompatibilních materiálů

Biokompatibilní materiály můžeme zcela jednoduše rozdělit na kovy, polymery, keramiku, kompozity a látky pro náhradu tkáně. Základní rozdělení s příklady použití vybraných biokompatibilních materiálů je uvedeno v tab.1 [2].

Tab. 1: Vybrané biokompatibilní materiály s příklady jejich použití [2]:

Klasifikace	Biomateriál	Příklad použití
<i>Kov</i>	AISI 316L	Chirurgické nářadí, ortopedická fixace
<i>Kov</i>	Ti a Ti slitiny	Fixace zlomenin, klouby
<i>Kov</i>	Nitinol	Stenty, ortopedické dráty
<i>Kov</i>	Pt a slitiny obsahující Pt	Elektrody
<i>Kov</i>	Stříbro	Antibakteriální materiály
<i>Polymer</i>	Polytetrafluorethylen	Katetry
<i>Polymer</i>	Polyethylene tereftalát	Cévní švy, nevstřebatelné švy
<i>Polymer</i>	Polymetyl metacrylát	Kostní cement
<i>Polymer</i>	Hydrogely	Kontaktní čočky, léčení zranění
<i>Keramika</i>	Al_2O_3	Kloubní náhrada, dentální implantáty, ortopedické protézy
<i>Keramika</i>	Uhlík	Srdeční chlopně, biokompatibilní povlaky, elektrody
<i>Keramika</i>	Hydroxyapatit	Povlak implantátů

2.2.2 Nejčastěji používané materiály a jejich omezení

Následující skupina kovů je dodnes používána pro biokompatibilní materiály [1]:

- a) Nerezová ocel, tj. X2CrNiMo1812 (AISI 316L)
- b) Nerezová bezniklová ocel (PANACEA)
- c) Slitiny na bázi CoCr (Vitallium), buď v lité formě, tj. CoCr30Mo6 nebo v kované formě, tj. CoNi35Cr20
- d) cp – Ti a titanové slitiny
- e) cp – Niob
- f) cp – Tantal
- g) Ni – Cr
- h) Zr
- i) Drahé kovy – platina, zlato – nízká pevnost (dentální aplikace)
- j) Dentální amalgámy – Hg + práškové kovy Ag, Sn, Cu, Zn (dentální aplikace)

Za nejvíce biokompatibilní kovy jsou považovány Ti, Ta a Nb, u kterých zatím nebyly prokázány negativní účinky na živé organismy. Navíc tyto materiály tvoří na svém povrchu poměrně stabilní ochranný oxidický povlak.

Jak již bylo řečeno, nejčastěji používané materiály pro chirurgické implantáty byly dosud nerezová ocel 316L, Co – Cr slitiny a Ti a jeho slitiny. V poslední době však bylo zjištěno, že při aplikaci těchto materiálů v prostředí tělních tekutin (krev, plazma, sliny, atd.) dochází vlivem koroze k uvolňování prvků jako Ni, Cr a Co do těla a vzhledem k jejich toxicitě nebo alergickým účinkům představují zejména oceli a Co – Cr slitiny nepříznivé materiály z hlediska biokompatibility. U ortopedických aplikací ocelí a Co – Cr slitin je rovněž nevýhodný jejich vysoký Youngův modul (tab.2) ve srovnání s kostí [3].

Mezi materiály vhodné jako implantáty patří materiály na bázi Ti, jejichž charakteristika zahrnuje vysokou pevnost, nízkou hustotu, vysoká odolnost vůči korozi, inertnost vůči prostředí lidského těla, zvýšená biokompatibilita, nízký Youngův modul a vysoké schopnosti srůstu s kostí a dalšími tkáněmi. Youngův modul Ti slitin leží mezi 55 – 110 GPa, ve srovnání s 316L (210 GPa) a Co – Cr (240 GPa).

2.2.2.1 Ti slitiny

Tab. 2: Mechanické vlastnosti titanových slitin používaných pro implantáty ve srovnání s ocelí 316L, Co – Cr a stehenní kostí [3].

Materiál	Norma	Youngův	Mez	Typ slitiny
		modul [GPa]	pevnosti [MPa]	
316L	/	210	485	/
Co – Cr	/	240	900 – 1000	/
Stehenní kost	/	17	205 (v tlaku)	/

První generace biokompatibilních materiálů (1950 – 1990)

Komerčně čistý Ti (cp stupeň 1 – 4)	ASTM 1341	100	240 – 550	α
Ti – 6Al – 4V ELI, kovavý	ASTM F136	110	860 – 965	$\alpha + \beta$
Ti – 6Al – 4V ELI, standardní čistota	ASTM F1472	112	895 – 930	$\alpha + \beta$
Ti – 6Al – 7Nb, kovaný	ASTM F1295	110	900 – 1050	$\alpha + \beta$
Ti – 5Al – 2,5Fe	/	110	1020	$\alpha + \beta$

Druhá generace biokompatibilních materiálů (1990 – současnost)

Ti – 13Nb – 13Zr, kovaný	ASTM F1713	79 – 84	973 – 1037	Metastab. β
Ti – 12Mo – 6Zr – 2Fe (TMZF)	ASTM F1813	74 – 85	1060 – 1100	Metastab. β
Ti – 35Nb – 7Zr – 5Ta (TNZT)	/	55	596	Metastab. β
Ti – 29Nb – 13Ta – 4.6Zr	/	65	911	Metastab. β
Ti – 35Nb – 5Ta – 7Zr – 0,4O (TNZTO)	/	66	1010	Metastab. β
Ti – 15Mo – 5Zr – 3Al	/	82		Metastab. β
Ti – Mo	ASTM F2066			Metastab. β

Rozsah aplikací Ti a jeho slitin je velmi široký. Nacházejí uplatnění jako dentální implantáty, kloubní, kyčelní, kolenní, ramenní, páteřní, loketní a zápěstní náhrady, šrouby, hřebíky, destičky, komponenty umělé srdeční chlopně a také v pacemakeru.

Ačkoliv slitina Ti – 6Al – 4V má poměrně dobrou korozní odolnost a biokompatibilitu, bylo zjištěno, že při jejím dlouhodobém užívání dochází k uvolňování Al a V. Jak Al tak V ionty jsou dávány do souvislosti se zdravotními problémy, jako jsou Alzheimerova choroba, neuropatie a osteomalacie. Z tohoto důvodu je zavedení implantátu z tohoto typu materiálu první generace omezeno na 10 – 15 let. Slitina má také několikanásobně vyšší Youngův modul než lidská kost (tab.2). Tyto nevýhody vedly k vývoji nových metastabilních beta titanových slitin druhé generace.

Mechanické, korozní a třecí vlastnosti Ti slitin jsou dány převážně mikrostrukturou. V Ti slitinách můžeme obdržet široké spektrum mikrostruktur, díky cílenému legování a termomechanickým procesům, takže vlastnosti Ti slitin je možné optimalizovat podle specifických požadavků. Nižší Youngův modul u Ti slitin je možno obdržet pomocí β mikrostruktury. Tato mikrostruktura může být obdržena legováním Nb, Zr, Mo a Ta, navíc těmito prvky nesnížíme pevnost materiálu. Tyto prvky jsou také netoxické, tudíž vhodné pro implantáty. Proto mezi nedávno vyvinuté slitiny patří Ti – 29Nb – 13Ta – 4,6Zr, Ti – 35Nb – 7Zr – 5Ta a několik dalších složení. Těmto slitinám nebyla zatím věnována zvýšená pozornost z hlediska korozních a třecích vlastností. Metastabilní beta slitiny vyvinuté dříve jsou Ti – Mo – 6Zr – 2Fe (TMZF), Ti – 15Mo – 5Zr – Al, Ti – 15Mo – 3Nb – 3O TIMETAL 21SRx, Ti – 13Nb – 13Zr [3].

2.2.2.2 Nitinol

Nitinol je jedna z nejvíce slibných titanových slitin vhodných pro implantáty, protože nabízí kombinaci zajímavých vlastností, jako je jev tvarové paměti, pseudoplasticita, zvýšená biokompatibilita a vysoká schopnost tlumit vibrace. Aplikace této slitiny ve zdravotnictví zahrnuje ortodontické drátky, nitrocévní stenty, fixace zlomenin kostí a apod. Při uvolnění Ni nad určitou koncentraci může toto množství vést k lokálnímu podráždění tkáně, nekróze a toxickým reakcím. Nicméně, množství Ni uvolňované z implantátů je nižší než požadovaná koncentrace pro indukování těchto reakcí [3].

Autorka Shabalovskaya [4,5] porovnávala korozní vlastnosti NiTi drátků bez žádných úprav a se syntetickým diamantovým povlakem. Z jejího studia vyplývá, že NiTi není vhodný pro dlouhodobé implantáty a dokonce není příliš bezpečný ani pokud je povlakován vrstvou zajišťující nízkou koncentraci Ni na povrchu. Dlouhodobé zkoušky potvrdily, že Ni se uvolňuje z podpovrchové vrstvy bohaté na Ni, která funguje jako rezervoár Ni a způsobuje snížení korozní odolnosti [4].

Dále bylo zjištěno, že po provedení ponorné zkoušky NiTi drátu po dobu 4 měsíců v roztoku umělých slin se průřazový potenciál zvýšil z 200 mV na 800 mV. Autor [6] předpokládá, že toto zvýšení korozní odolnosti je způsobeno snížením obsahu Ni na povrchu drátu, ačkoliv otázkou zůstává mechanismus, který toto způsobil .

Odolnost NiTi vůči korozi se může značně měnit v závislosti na stavu povrchu. Nepovlakovaný NiTi odolal bodové korozi při potenciodynamické a potenciostatické polarizaci potenciálu až 800 mV. Nicméně při scratch testu, repasivační schopnosti NiTi byly nižší, než repasivační schopnosti čistého Ti, ačkoliv podobné se schopnostmi nerezových ocelí. Potenciál pro bodovou korozi při scratch testu byl nižší (150 – 300 mV) a proto hlavní cíl pro zvýšení korozní odolnosti je vývoj modifikovaného povrchu NiTi [5]. Hodnota volného potenciálu pro různě modifikované povrchy NiTi se mění od -440 mV u elektroleštěného povrchu až po -55 mV u chemicky leptaného a následně tepelně zpracovaného povrchu. Hodnota polarizačního odporu se mění od hodnoty $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ u mechanicky leštěného povrchu až po hodnotu $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ u povrchu, který byl podroben elektroleštění [7].

2.2.2.3 Odolnost Ti slitin proti otěru

Okolo 10 – 20 % celkových kloubních náhrad je po 15 – 20 letech nutno vyměnit z důvodů otěru kovové hlavy a polymerní jamky. V USA je ročně provedeno 2,5 milionu koleních, 3,5 milionu kyčelních a okolo 7 miliónů páteřních náhrad. Důvodem poškození implantátu je uvolňování produktů tření z implantátu, což vede k resorpci do kosti a ve ztrátu implantátu.

Nejčastější materiál používaný pro stehenní jamky je UHMWPE a nejčastější kombinace materiálů pro totální kyčelní náhrady je Ti – 6Al – 4V / UHMWPE. Pokud srovnáme otěr

hlavice implantátu ze slitiny Co – Cr – Mo, 316L a Ti – 6Al – 4V v této stehenní jamce zjistíme, že největší otěr nastane u Ti slitiny, který byl o 35 % vyšší než v případě slitiny Co – Cr – Mo. Hodnota otěru pro 316L se pohybovala mezi Ti slitinou a Co – Cr – Mo. Tato vysoká hodnota otěru je dána nestabilitou oxidických vrstev. Proces, který může nastat během tohoto otěru je blíže popsán v práci [8].

Studium otěru při malé aplikované amplitudě (*angl. fretting wear*) a otěru s velkou amplitudou (*angl. sliding wear*) bylo prováděno na slitině Ti – 35Nb – 6Zr – 5Ta a výsledky ukazují, že mechanismus odloučení částic je spojen s plastickou deformací povrchových vrstev a vznikem tribologicky transformované vrstvy. Tvorba této vrstvy porobíhá vlivem deformačně – indukované transformace za vzniku velmi jemných zrn fáze α – Ti bez přítomnosti β fáze. V [8] byl rovněž pozorován napětově indukovaný martenzit α'' a dvojčatění okolo trhlin. U dvou $\alpha + \beta$ slitin (Ti – 6Al – 4V a Ti – 5V – 3Al – 3Cr – 3Sn) a β slitiny (Ti – 15V – 3Al – 3Cr) vedl třecí test na vzduchu ke vzniku částic a tvrdé tribologicky transformované struktury, která se skládala z velmi jemných zrn α – Ti (20 – 50 nm v průměru). Částice na rohraní vzniklé třením se rychle oxidovaly, což vedlo k abrazivnímu otěru pomocí těchto částic třetího tělesa.

Odolnost vůči otěru kluzným pohybem slitiny Ti – 35Nb – 8Zr – 5Ta byla vyšší než u slitiny Ti – 6Al – 4V při kontaktním napětí 1,5 MPa, zatímco při napětí 5 MPa byl pozorován opačný efekt. Podpovrchová deformace se mění v závislosti na kontaktním napětím z dvojčatění při nižším namáhání na skluz (*angl. slip*) při vyšším namáhání. Na základě pozorování třeného povrchu je možné rozlišit tři odlišné oblasti: chemicky pozměněná tribologická vrstva, oblast plastického smyku a oblast plastické deformace. Další slitina Ti – 15Mo – 2,5Nb – 0,3O také vykazuje podobné chování při dvou rozdílných kontaktních napětích. Třecí chování a repasivační vlastnosti mohou být významně ovlivněny přítomností oxidů na povrchu. Ti slitiny jsou výhodnější s vyšším obsahem Nb, protože repasivace Nb probíhá mnohem rychleji a vzniklý pasivní film Nb₂O₅ má velmi dobré lubrikační vlastnosti [3].

2.2.2.4 Zubní materiály

Nejpřísnější kritéria na biokompatibilitu musí splňovat dentální implantáty, protože jsou v kontaktu s třemi rozdílnými typy tkání. Implantát je v kontaktu s tvrdou tkání (alveolární kost) spojovací tkáň (periodontální vazivo) a měkou tkání (dásně), což je pro jeho izolování klíčový problém, protože část, která vstupuje do orálního prostředí nesmí vyvolávat zánětlivé bakteriální reakce. Ti implantáty vykazují na rozdíl od nerezových ocelí a Co – Cr slitin dobrou adhezi k dásni [1].

2.3 Povlaky pro biokompatibilní materiály

Povlaky můžeme zcela jednoduše rozdělit na povlaky zvyšující odolnost vůči otěru a korozi a povlaky zlepšující integraci implantátu do lidského těla.

2.3.1 Povlaky pro zvýšení odolnosti vůči otěru a korozi

Nižší odolnost titanu a jeho slitin vůči tribokorozi vede k častějšímu servisnímu intervalu. Tento problém může být překonán širokou škálou vhodných povrchových povlaků.

Mezi nejčastější techniky pro přípravu povlaků pro zlepšení korozních vlastností patří [1]:

- a) iontová implantace
- b) plasmový nástřik
- c) termochemické zpracování (nitridace, nauhličení, naboridování)

Odolnost vůči otěru a korozi v Ringerově roztoku koleních a kyčelních implantátů ze cp – Ti a slitiny Ti – 6Al – 4V je možné zvýšit povlakem TiN, který se připravuje metodami PVD, CVD, plazmovým nebo iontovým nitridováním. Výbornou korozní odolnost vykazoval rovněž iontově nanesený povlak TiN na slitině Ti – 6Al – 7Nb.

Další metodou přípravy povlaků je difuzní vytvrzení kyslíkem (*angl. oxygen diffusion hardening*), které může významně zlepšit odolnost Ti slitin vůči abrazi. Slitina

Ti – 13Nb – 13Zr s povrchovým vytvrzením ODH vykazovala stejnou odolnost proti tření jako Co – Cr [3].

Novou inovativní metodou vytvrzení povrchu Ti slitin je rovněž laserová nitridace, která umožní zvýšit tvrdost povrchu u $\alpha + \beta$ Ti slitin až 2000 HVN. Toto laserové vytvrzení v dusíkové atmosféře může však být často příčinou vzniku trhlin na povrchu. Navíc korozní odolnost takto upraveného vzorku byla mnohem vyšší než neupraveného vzorku.

Diamantový povlak (*angl. diamond – like carbon*) umožňuje rovněž zlepšit tribologické a korozní chování jakož i zajistit dobrou biokompatibilitu a hemokompatibilitu (kompatibilita materiálu s krví). Tenký diamantový povlak podporuje dobrý růst buněk a nevyvolává zánětlivé ani cytotoxické reakce. Nevýhodou je slabá adheze tohoto povlaku na ocel a titanové slitiny a nestabilita povlaku díky vysokému zbytkovému pnutí [3].

2.3.2 Povlaky zlepšující integraci implantátu do lidského těla

Vhodným povlakem, díky němuž by implantát dobře srůstal s kostí (*angl. osseointegration*) a materiál by se tak stal biomechanicky kompatibilní, je hydroxyapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Bylo zjištěno, že titanové oxidy dobře adsorbují ionty Ca^{2+} a PO_4^{2-} z fyziologického roztoku, takže můžeme uvažovat, že složení povrchu implantátu *in vivo* bude podobné tomuto povlaku. Hydroxyapatit nabízí lepší podmínky pro nukleaci a růst fází z fyziologického roztoku a může adsorbovat vysoké množství proteinů [9].

Díky blízké chemické podobnosti mezi kostí a hydroxyapatitem dochází u slinovaného a pórovitého hydroxyapatitu k silné vazbě s kostí. To může být ještě zesíleno vrůstem tkáně do pórů. Tento materiál se proto zdá být ideální kandidát pro povlakování kovů. Tento povlak je komerčně nejčastěji nanášen pomocí plazmového nástřiku. Dále můžeme použít elektroforézní depozici, laserovou depozici, RF magnetronové naprašování, naprašování iontovým svazkem a sol – gel metodou [9].

2.3.3 Metoda sol – gel

Metoda sol – gel spočívá v transformaci kapalného systému (koloidní sol) na pevnou fázi (gel). Tato metoda je používána pro přípravu materiálů (typicky kovových oxidů) začínající chemickým roztokem, který hraje roli jako prekurzor pro integrovanou síť (nebo gel). Typické prekurzory jsou kovové alkoxidy a kovové chloridy, které se podrobí rozdílným hydrolytickým a polykondenzačním reakcím. Tvorba kovového oxidu spočívá ve spojení kovových center s oxomůstky ($M-O-M$) nebo hydroxomůstky ($M-OH-M$), jež generují kovové – oxo nebo kovové – hydroxo polymery v roztoku [10].

Metodou sol – gel můžeme připravit, co se týče chemického, složení velice variabilní materiály, a tudíž s velice variabilními a cílenými vlastnostmi, jako jsou mechanické, elektrické, optické, abrazivní a korozní vlastnosti. Tato metoda je také velice univerzální a jsme s ní schopni připravit povlaky na sklo, keramiku, kovy a polymery [11].

Výhody procesu sol – gel :

- možnost přípravy tenkých oxidických vrstev při nízké teplotě na substráty, které jsou citlivé na teplo
- povlaky homogenní a o vysoké čistotě
- možnost realizovat hybridní organo – anorganické materiály (skutečné nanokompozity, ve kterých anorganické a organické částice jsou svázány v molekulárním měřítku) buď jako tenké nebo monolitické vrstvy se specifickými vlastnostmi
- příprava povlaku na všech stranách substrátu během jediné operace
- realizace povlaku o multi – kompozitním složení během jediné operace
- nižší cena povlakování oproti metodě PVD

Nevýhody procesu sol – gel :

- zvýšená cena alkoxydových prekurzorů
- zvýšené nároky na přípravu roztoku a čas potřebný pro přípravu roztoku

2.3.3.1 Princip metody

Dříve než nastane stav „gel“, systém je ve stavu tekutém: systém je složen jednak z koloidních oligomerů (oligomer = nízkomolekulární polymer složený z několika strukturních jednotek) a z makromolekul a také z rozdílných částečně hydrolyzovaných monomerů, což závisí na stupni pokroku polymerizační reakce. Tato stabilní disperze koloidních částic uvnitř kapaliny (rozpouštědla) se nazývá „sol“ [11].

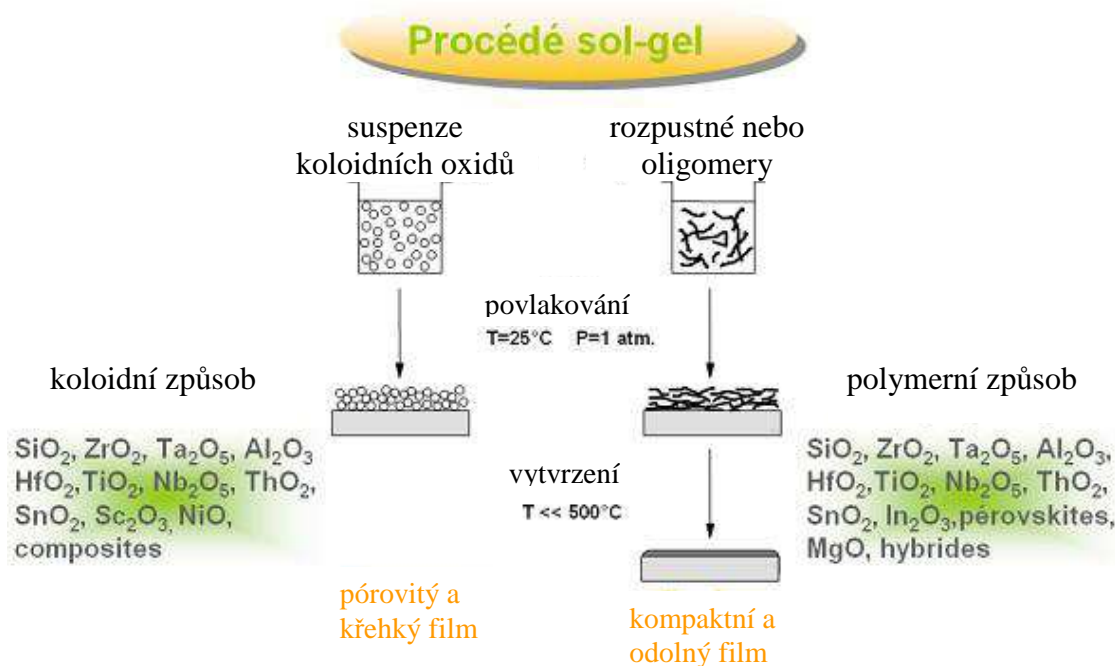
Existují dva postupy přípravy sol – gelu (obr. 1), které jsou:

1) Anorganický nebo koloidní postup:

Ve vodném roztoku rozpustíme kovové soli (chloridy, nitridy, oxochloridy...). Tento způsob není drahý, ale výroba je obtížná, proto je tento způsob stále málo rozšířen.

2) Metalo – organický nebo polymerizační postup:

Jedná se o rozpuštění kovových alkoxydů v organických roztocích. Tato metoda je poměrně drahá, ale dovoluje jednoduše kontrolovat chemické složení.



Obr. 1: Schématické znázornění metody sol – gel [11].

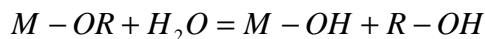
V obou případech, reakce jsou iniciovány hydrolýzou (změna pH za účelem tvorby hydroxidu pomocí anorganického způsobu nebo přidání vody pro alkoxidový způsob), dovolující tvořit $M-OH$ skupiny, následně po vytvoření $M-OH$ skupiny nastane kondenzace, dovolující tvorbu $M-O-M$ vazby [11].

2.3.3.2 Chemické aspekty polymerizace sol – gelu metalo – organickou cestou

Vytváření oxidického síťoví (oxo- nebo hydroxo-polymerních sítí) pomocí procesu sol – gel, se odehrává pomocí reakce anorganické polymerizace v roztoku z molekulárních prekurzorů, obecně od kovových nebo polokovových alkoxidů $M(OR)_n$ kde: M je kov (polokov) v oxidačním stupni n (např.: titan, zirkonium, hliník, křemík...) a OR je alkoxidová skupina odpovídajícího alkoholu [10, 11, 12].

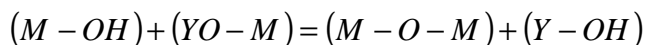
Tato polymerizace se odehrává ve dvou etapách: hydrolýzy a kondenzace.

1) *hydrolýza:*



Tato reakce má za cíl vytvořit funkční reaktivní skupinu $M-OH$, jedná se o převod z funkční alkoxidové skupiny na funkční hydroxylovou skupinu. Obdržený roztok se nazývá „sol“ [10, 11, 12]:

2) *kondenzace:*



($Y = H$ nebo R)

Tato reakce se skládá z převodu funkčních hydroxylových skupin (nebo vzácně alkoxidových skupin) na částice $M-O-M$. Tento převod odpovídá tvorbě minerálního makromolekulárního síťoví, které se může vytvořit pomocí polykondenzační reakce (tvoření

kolmých můstků pomocí oxolatační reakce (= kondenzační reakce mezi dvěma kovovými komplexy) s vylučováním (eliminací) vody nebo alkoholu [10, 11, 12].

2.3.3.3 Hybridní organicko / anorganické materiály

Do procesu sol – gel je také možno začlenit organické látky. Nastává tedy možnost spojit uvnitř materiálu částice minerální a organické a vytvořit tak hybridní materiál se specifickými vlastnostmi. Tyto materiály mohou být obdrženy na základě smíchání prekursorů, takových jako jsou organo – alkoksysilany $R'(4-x)Si(OR)_x$. Tyto molekuly splňují zároveň funkci hydrolyzovatelných částic ($Si-OR$), které zapříčiní vznik křemíkového síťoví a zároveň organickou funkci ($Si-R'$), tedy že částice zůstanou fixovány na křemíkovém skeletu [11,13].

Organické částice přisuzují křemíku různé netradiční vlastnosti (hydrofobní, optické, elektrické, chemické,...). Z druhého úhlu pohledu, organická skupina je polymerizovatelná (vinyl, epoxy, metakrylát) a nastává příležitost k vytvoření dvojitého síťoví (organického a minerálního), vedoucí ke vzniku skutečného organicko – minerálního kopolymeru. Tyto hybridní materiály nabízejí celou škálu nových možností [11,13].

Pokud použijeme jako výchozí alkoksid některý z alkoksidu křemíku (nejčastěji TEOS = tetraethyl orthosilikát) budeme hovořit o organicko – modifikovaných silikátech – ORMOSILech.

Jedny z nejlepších ochranných vlastností proti korozi poskytují hybridní povlaky na bázi titanu a křemíku, připravené ze vstupních materiálů tetrapropoxytitanu a acetylacetonu. Tyto povlaky jsou kompaktní, nabízejí samoobnovovací vlastnosti, jsou bez trhlin a mají tloušťku mezi 1 – 2 μm . V případě filmů obsahující zirkonium byly pozorovány lepší ochranné vlastnosti při použití ethylacetoacetátu jako komplexního činidla.

2.3.3.4 Technika nanášení

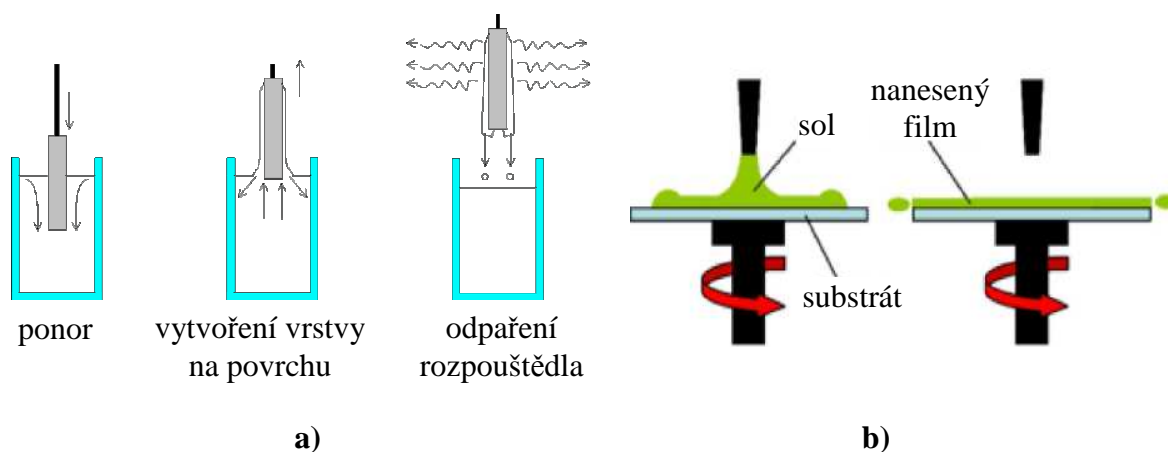
Dva nejvíce známé procesy pro realizaci tenkých vrstev s kontrolovanou šířkou jsou dip – coating a spin – coating.

1) Dip – coating:

Dip – coating je velice jednoduchá metoda, spočívající v ponoření vzorku do nádržky obsahující povlakující materiál (roztok), vydrží v roztoku po dobu 1 – 2 minuty s cílem samovolného přichycení povlaku na substrát a následném vytažení (obr. 2.a). Tato technika dovoluje realizovat, v jediné operaci povlaky na obou stranách substrátu. Tloušťka filmu může být od 100 nm do několika mikrometrů.

2) Spin – coating:

Tato technika nanášení povlaku je vhodná pro ploché vzorky. Technika spočívá v rotaci vzorku vysokou rychlostí kolem své osy a ze zhora se přivádí roztok pro vytvoření povlaku (obr. 2.b). Díky odstředivé síle obdržíme homogenní filmy.



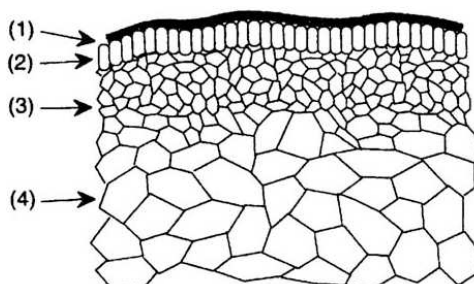
Obr. 2: Schématické znázornění aparátu a) pro dip – coating, b) pro spin – coating.

2.4 Tribologické a korozní aspekty degradace biokompatibilních materiálů

2.4.1 Vlastnosti povrchu

Velikost, která silně odlišuje ideální povrch od reálného, je drsnost. Tedy, kontakt mezi dvěma reálnými povrchy je možný pouze v místech kontaktu mezi nerovnostmi na obou materiálech.

Reálný povrch je reprezentován vrstvou o tloušťce $10^{-2} - 10^{-6}$ mm. Reálný povrch ovšem může mít naprosto odlišné charakteristiky oproti ideálnímu povrchu a také naprosto rozdílné mechanické vlastnosti a chemické složení od materiálu v objemu. Tento povrch je již nehomogenní, nevykazuje izotropní vlastnosti a jeho drsnost již není zanedbatelná. Povrch může být pokryt adsorbovanými vrstvami, organickými částicemi, oxidy a v případě kovu může být také zpevněn. Přítomnost těchto vrstev bude značně modifikovat výsledné tribologické chování.



Obr.3: Schématická struktura povrchu [14].

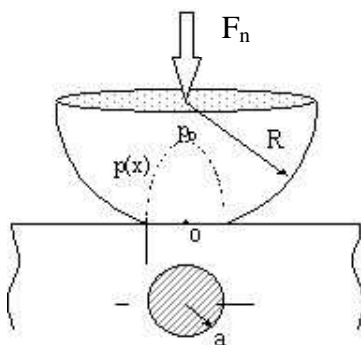
Reálný povrch můžeme schématicky znázornit na obr.3. Zóna (1) je film o tloušťce 0,3 – 3 nm složený z adsorbovaných částic na povrchu. Zóna (2) je oxidický film o tloušťce 0,1 – 10 μm . Zóna (3) je zóna mechanicky narušená zóna se šířkou 1 – 50 μm a zóna (4) je již materiál nacházející se v objemu [14].

2.4.2 Mechanika tribologického kontaktu

Kontakt mezi dvěma součástmi mající ideální povrchy, které jsou zatěžovány normálovou silou F_n [N], vyústí ve vznik napětového pole a deformací obou součástí. Napětí mezi těmito dvěma povrchy v kontaktu je dán působící silou F_n a plochou A [m²] v kontaktu:

$$p = \frac{F_n}{A} \quad [\text{Pa}] \quad (1)$$

Rozložení tlaků a deformací bylo stanoveno pro zjednodušené příklady kontaktu mezi ideálními povrchy. My se ovšem budeme zajímat pouze o náš konkrétní případ, tj. kontakt koule – rovina, jež byl analyticky zpracován H. Hertzem s cílem popsat rozložení deformací dvou součástí s ideálními povrchy.



Obr. 4: Schématický kontakt kulička – rovina.

Při kontaktu třecí kuličky s povrchem a při nulové normálové síle $F_n = 0$, třecí kulicka se bude dotýkat povrchu pouze v bodě 0. Při aplikaci zatěžující síly F_n již nemůžeme uvažovat jediný bod dotyku, materiály se zdeformovaly a nyní jsme v kontaktu v celé ploše A .

Skutečná plocha kontaktu A je tedy:

$$A = \pi \cdot a^2 \quad (2)$$

Hodnota poloměru doteku a [m] je dána rovnicí [15]:

$$a = \left(\frac{3 \cdot F_n \cdot R}{4 \cdot E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

Kde: R je poloměr třecí kulicky [m] a E^* [GPa] je výsledný Yongův modul (modul elasticity) daný rovnicí [15]:

$$\frac{1}{E^*} = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \quad (4)$$

Kde: E_1 a E_2 jsou Youngovy moduly třecí kuličky a tělesa [GPa] a ν_2 jsou Poissonovy konstanty třecí kuličky a tělesa [-]

Maximální tlak p_0 [Pa] (obr. 4) vzniklý v bodě 0 tedy bude [16]:

$$p_0 = \frac{3 \cdot F_n}{2 \cdot \pi \cdot a} \quad (5)$$

a průměrný tlak p_{pr} [Pa] (Hertzův tlak) tedy bude [16]:

$$p_{pr} = \frac{F_n}{\pi \cdot a^2} \quad (6)$$

Rozdělení tlaku na povrchu, které má radiální symetrii, je dáno rovnicí [16]:

$$p_{(x)} = p_0 \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2} \quad (7)$$

Nevýhoda kontaktu kulička – plocha oproti kontaktu plocha – plocha spočívá v postupném zvětšování plochy otěru. Během cyklického pohybu nastává otěr, což nám nedovoluje udržovat stále konstantní plochu mezi kuličkou a plochou. Jedná se o tzv. “akomodaci” povrchu.

2.4.3 Tření

2.4.3.1 Koeficient tření

Koeficient tření μ [-] můžeme tedy definovat jako poměr tangenciální síly F_t [N] vůči normálové síle F_n :

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \quad (8)$$

Musíme ovšem od sebe rozlišit statický a dynamický koeficient tření, které nemají stejnou hodnotu. Statický koeficient tření odpovídá kritické tangenciální síle $-F_t^{krit}$, která musí být aplikována pro vytvoření prvního pohybu. Dynamický koeficient tření odpovídá tangenciální síle $-F_t$, nezbytné pro udržení tření při konstantní rychlosti. Dále v textu budeme uvažovat již jenom dynamický koeficient tření [17].

2.4.3.2 Kvantifikace tření

Abychom nějakým způsobem kvantifikovali tření, můžeme využít semi – empirické Archardovy rovnice [18]:

$$W = K \cdot \frac{F_n}{H} \cdot D \quad (9)$$

kde : W - degradace materiálu díky mechanickému opotřebení [cm^3]

H - tvrdost [$\text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$]

D - celková protřená délka [cm]

K - konstanta, zahrnující v sobě všechny ostatní parametry tribologického systému.

Třecí chování materiálů bylo tradičně vztaženo pouze k tvrdosti. Archardova rovnice popisuje objemovou ztrátu materiálu W díky otěru, která je nepřímo úměrná tvrdosti H a lineárně úměrná třené vzdálenosti D a normálové síle F_n . Koeficient tření je materiálová konstanta, která by měla být funkcí dalších vlastností, jako je např. elasticita. Ačkoliv Archardova

rovnice poskytuje dobré výsledky ve srovnání s experimentálním pozorováním pro mnoho materiálů, selhává při určení chování u pseudoelastického NiTi. V systému NiTi by měla elastická deformace (obnovitelné napětí) dosáhnout hodnoty 8,5 %, v závislosti na složení slitiny a její tepelné historii [19].

Více informací o modifikovaném Archardově zákoně pro pseudoelastický NiTi je uvedeno v [18].

2.4.4 Mechanismy degradace

2.4.4.1 Synergie

Pokud mluvíme o tribokorzi, musíme se také intenzivně zabývat synergickými efekty. Synergické efekty mezi mechanickými a elektrochemickými jevy nejsou přesně součtem mechanického otěru a koroze, ale hodnota synergie bývá obvykle vyšší. Vztah veličin mechanické a elektrochemické degradace materiálu je dán rovnicí [19]:

$$T = W + C + S \quad (10)$$

Kde: T – celková degradace materiálu

C – degradace díky korozi při absenci tření

S – synergický příspěvek

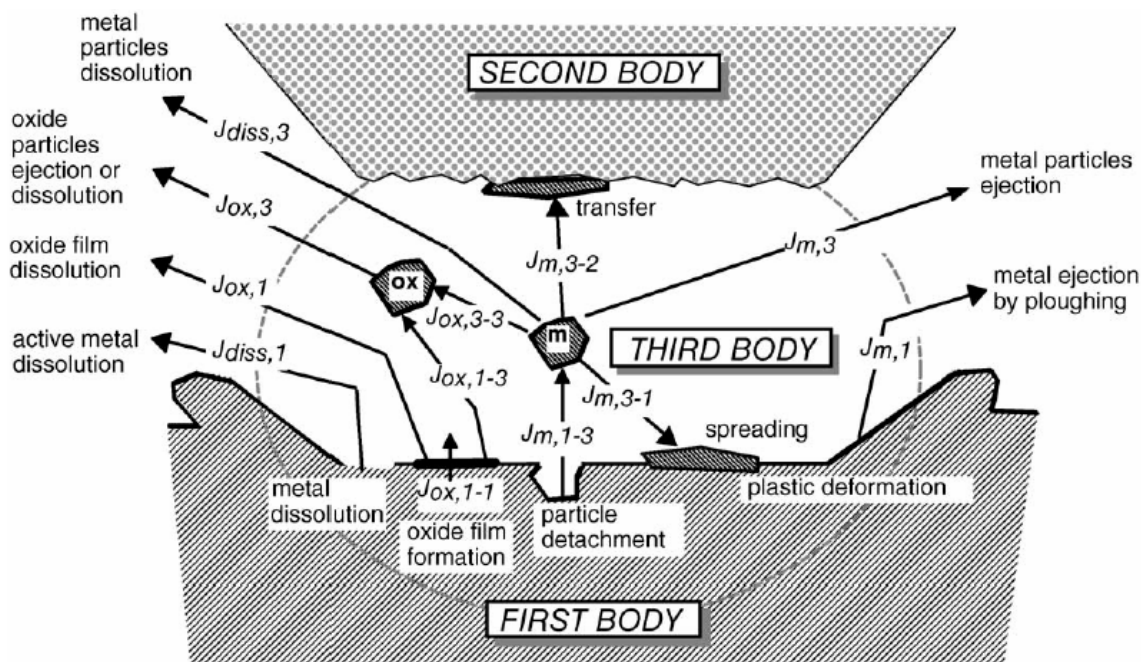
Rovnice (10) zajišťuje popis tribologického chování, ale neposkytuje hlubší proniknutí do podstaty původu synergických efektů ani žádné informace o jejich závislosti na vlivu prostředí, materiálových a mechanických parametrech [19].

Ze srovnání synergie u materiálů Co – 29Cr – 6Mo, Ti – 6Al – 4V a AISI 304 vyplývá, že přispívá k degradaci materiálu při tření s malou amplitudou. Příspěvek elektrochemického faktoru u Co a Ti slitiny je okolo 50 % celkové ztráty materiálu, zatímco u nerezové oceli je to téměř 80 %. Ovšem při reciprokém pohybu typu pin-on-disk je elektrochemické příspěvek redukován u Ti slitiny na 10 % a u zbylých slitin na 20 %. Ti slitina vykazuje nejlepší odolnost vůči tření při malé amplitudě, ovšem při tření typu pin-on-disk je odolnost vůči otěru výrazně horší. To je způsobeno silnou afinitou Ti ke kuličce z Al_2O_3 a abrazivní otěr nastává

při zhrubnutí povrchu Al_2O_3 . Co slitina vykazuje dobrou odolnost vůči otěru při použití třecí amplitudy přes $100\text{ }\mu\text{m}$ [20].

2.4.4.2 Materiálové toky

Budeme uvažovat kluzný kontakt zahrnující anodicky polarizovaný poddajný materiál – první těleso a tvrdý inertní dřík, kterým se tře = druhé těleso. Systém je ponořen v elektrolytu. Ze zjednodušení se dá předpokládat, že druhé těleso nepodstoupí žádný otěr ani oxidační reakce. Obr. 5 schématicky znázorňuje různé jevy, které mohou nastat během tření a odpovídající materiálové toky [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] [21].



Obr. 5: Schématická ilustrace tribokorozního kontaktu pro kov podléhající tření (first body), po kterém se pohybuje tvrdá inertní kulička (second body). Na obrázku jsou vyznačeny materiálové toky [21].

Materiálové toky znázorněné na obr. 5 znamenají:

$(J_{m,1-3})$ - částice vytrženy z prvního tělesa mechanickým otěrem, buď adhezí, abrazí nebo únavovým otěrem

$(J_{m,1})$ - kovové částice z prvního tělesa odcházejí přímo vlivem mechanického otěru

- $(J_{m,3})$ - kovové částice tvořící třetí těleso v kontaktu odcházející z tohoto kontaktu
- $(J_{ox,1-1})$ - rozpuštěné ionty vzniklé elektrochemickou reakcí tvořící oxidický film
- $(J_{ox,3-3})$ - částice třetího tělesa podrobené elektrochemické oxidaci, tvořící pevné oxidy
- $(J_{m,3-1}), (J_{m,3-2})$ - kovové částice tvořící film na prvním nebo na druhém tělese
- $(J_{ox,1})$ - kovové ionty vzniklé chemickým rozpouštěním oxidického filmu
- $(J_{ox,3})$ - oxidické částice odcházející z kontaktu nebo jejich rozpouštění
- $(J_{ox,1-3})$ - částice třetího tělesa vzniklé otěrem oxidického filmu
- $(J_{diss,1})$ - rozpuštěné ionty vzniklé elektrochemickou oxidací prvního tělesa
- $(J_{diss,3})$ - částice třetího tělesa podrobené elektrochemické oxidaci, tvořící rozpuštěné ionty

Celková ztráta materiálu z kontaktu J_{tot} je dána rovnicí:

$$J_{tot} = J_{ox,1} + J_{diss,1} + J_{diss,3} + J_{ox,3} + J_{m,1} + J_{m,3} \quad (11)$$

Materiálová bilance vycházející z kovových částic třetího tělesa a v kombinaci s rovnicí (11) umožňuje vyjádřit materiálový tok $J_{m,1-3}$, který představuje ztráty materiálu z prvního tělesa mechanickým otěrem [21]:

$$J_{m,1-3} = J_m + J_{ox,3-3} + J_{diss,3} = J_{tot} - J_{ox,1-1} - J_{diss,1} \quad (12)$$

2.4.4.3 Modifikace povrchu během tření

Během tření se téměř jakýkoliv povrch modifikuje s ohledem na jeho složení, strukturu, tvrdost a další vlastnosti související s tribologickým jevem. Velmi často nové povrchy materiálů vzniklé během tribologického jevu vykazují kompletně jiné třecí vlastnosti v porovnání s původními objemovými materiály; tření může být redukováno nebo naopak zvýšeno, odolnost proti otěru může být lepší nebo horší. Modifikace povrchu můžeme rozdělit na čtyři hlavní kategorie [22]:

- a) Modifikace původního povrchu bez jakéhokoliv přesunu materiálu (mechanismus zahrnuje deformační zpevnění, únavu, zjemnění zrna, tvoření trhlin, lokální změny složení a fází díky difuzi apod.).
- b) Modifikace původního povrchu zahrnující přesun materiálu (mechanismus zahrnuje difuzi a možné chemické reakce s atomy či molekulami pocházející z povrchu nebo z elektrolytu).
- c) Tvoření filmu částic třetího tělesa nebo tvoření povlaku na povrchu v měřítku od nm po μm (mechanismus zahrnuje přenos volných částic, adsorpci iontů z elektrolytu apod.).
- d) Otěr (ztráta částic nebo atomů z povrchu).

2.4.5 Elektrochemické metody pro studium dentálních slitin

Kombinovaná degradace materiálu pomocí koroze a otěru, probíhající v elektricky vodivém roztoku, může být zkoumána in situ elektrochemickými metodami. Takové metody jsou:

- 1. měření volného potenciálu
- 2. měření elektrochemické impedance
- 3. potenciostatická polarizační zkouška
- 4. potenciodynamická polarizační zkouška

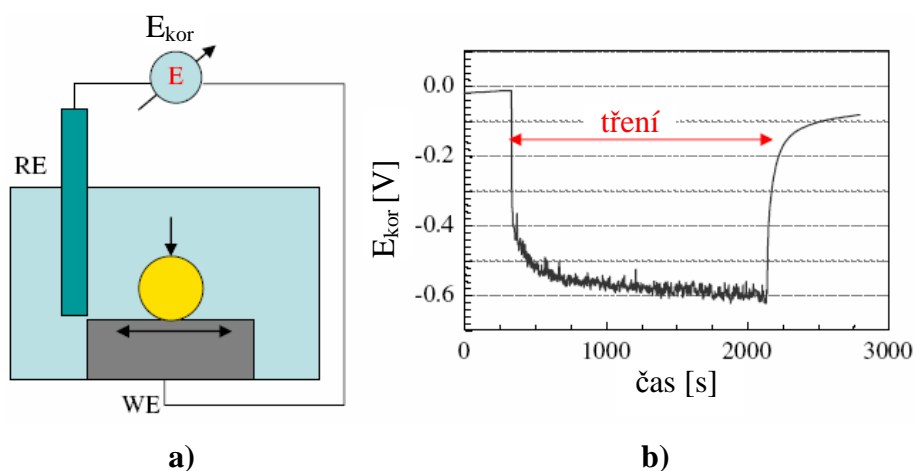
Elektrochemické metody jsou vhodné pro studium tribokorozního jevu, protože dovolují simulovat korozní efekt okolí např. přiložením jasně definovaného potenciálu.

Elektrochemické metody mají dvě základní výhody pro studium tribologického systému v korozním prostředí. Zaprvé, elektrochemická polarizace dovoluje precizně kontrolovat redoxní potenciál třeného materiálu. Tím můžeme jednoduše studovat efekt korozního prostředí jednoduchou změnou aplikovaného potenciálu. Druhá výhoda spočívá v jejich schopnosti in situ a v reálném čase určit množství transformovaného kovu na oxid nebo na rozpuštěné ionty použitím jednoduchého měření proudu.

2.4.5.1 Měření volného potenciálu

Tato metoda je založena na záznamu korozního potenciálu E_{kor} [V], tj. rozdílu potenciálů spontánně ustavených mezi pracovní elektrodou (zkoumaný kov) a referenční elektrodou, umístěnou v roztoku blízko pracovní elektrodě (obr. 6). Během tření měřený volný (korozní) potenciál reflektuje galvanický článek dvou rozdílných povrchových stavů na vzorku: 1) pasivovaného kovu (netřená oblast) a 2) holý kov (třená oblast) vystavený roztoku díky abrazi pasivačního filmu [23].

Měření volného potenciálu během tribokoroze je velmi jednoduchá technika, která dovoluje shromáždit informace o stavu povrchu třeného materiálu. Tato technika ovšem neposkytuje žádné informace o kinetice korozních reakcí.



Obr. 6: a) Schématické znázornění experimentální sestavy zahrnující měření volného (korozního) potenciálu. Volný (korozní) potenciál E_{kor} je měřen elektrometrem E jako rozdíl potenciálů mezi zkoumaným vzorkem (pracovní elektrodou – WE) a referenční elektrodou (RE). b) Vývoj volného (korozního) potenciálu u slitiny Ti6Al4V třené v roztoku 0,9 % NaCl aluminovou kuličkou [23].

2.4.5.2 Elektrochemická impedance

Elektrochemická impedance (dále jen EIS) je nejvíce vykonávanou metodou pro detailní analýzu elektrochemického reakčního mechanismu a kinetiky. Impedanční diagramy poskytují data elementárních kroků nastávajících při elektrochemické reakci a poskytují

informace o jejich kinetice. Tyto diagramy dovolují důkladně studovat roli přechodných částic adsorbovaných na povrchu a reakční mechanismus, stejně jako studovat vlastnosti pasivačního filmu. Následně, EIS je zajímavou metodou pro analýzu stírání adsorbovaných filmů třením nebo pasivačních filmů na materiálu.

Elektrochemická impedance je obvykle stanovena z měřeného proudu protékajícího přes elektrochemický článek, na němž je přiveden střídavý potenciál. Při aplikaci sinusoidálního potenciálu bude článkem protékat střídavý proud a proudový signál bude analyzován jako suma sinusoidálních funkcí [24].

Excitovaný signál v závislosti na čase má tvar:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (13)$$

Kde: E_t - potenciál v čase t [V]

E_0 - amplituda potenciálu [V]

ω - úhlová rychlost [s^{-1}]

V lineárním systému, odpovídající signál I_t [A] je posunut o fázi ϕ a má rozdílnou amplitudu I_0 [A]:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (14)$$

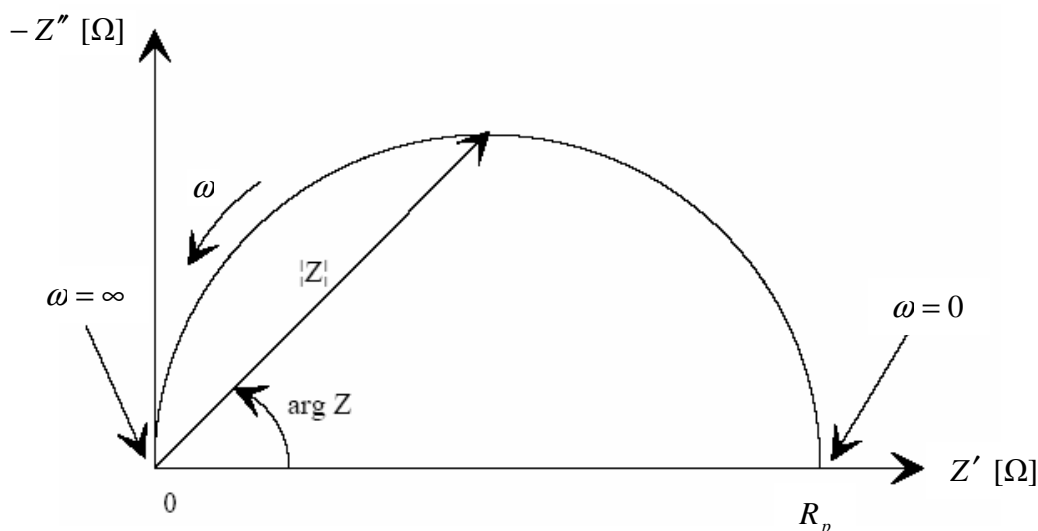
Dosažením do Ohmova zákona dostaneme výraz pro impedanci Z [Ω]:

$$Z = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (15)$$

S použitím Eulerova vztahu je možné vyjádřit impedanci jako komplexní funkci.

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (16)$$

Vyjádření pro $Z(\omega)$ je složeno z reálné a imaginární části. Jestliže reálná část je vykreslena na osu X a imaginární na osu Y, obdržíme Nyquistův diagram (obr. 7). Každý bod na Nyquistově diagramu interpretuje impedanci při dané frekvenci [24]. Kromě Nyquistova diagramu je také velice užitečné pro interpretaci elektrochemické impedance použít Bodeho diagram. Jedná se o závislost impedance Z' na aplikované frekvenci f a závislost fázového posunu ϕ na frekvenci f .



Obr. 7: Nyquistův diagram s impedančním vektorem [24].

Klasická interpretace impedančních diagramů se skládá z korozního proudu I_c na dané ploše vzorku A_0 , polarizačním odporu R_p [Ω], což je parametr elektrochemické impedance, který může být odvozen z experimentálního diagramu [25,26,27]:

$$I_c = \frac{B}{R_p} \quad (17)$$

Kde B je konstanta týkající se korozního nebo pasivačního mechanismu, s hodnotou mezi 15 – 50 mV. Polarizační odpor R_p , je definován jako limita impedance Z_i systému kov – elektrolyt, kdy se frekvence blíží 0 [25,26,27].

Polarizační odpor naměřený během tribologického testu R_{ps} [Ω] je ve skutečnosti složen ze dvou polarizačních odporů spojených paralelně. První polarizační odpor R_{ps}^{akt} [Ω] je vztažen

k oblasti, která je třená A_{akt} [cm²] a druhý polarizační odpor R_{ps}^{pas} [Ω] je vztažen k netřené ploše $(A_0 - A_{akt})$ [26].

$$\frac{1}{R_{ps}} = \frac{1}{R_{ps}^{akt}} + \frac{1}{R_{ps}^{pas}} \quad (18)$$

Pro zjednodušení se uvažuje, že netřená plocha se nachází v pasivním stavu a polarizační odpor se dá proto samostatně změřit před tribologickým testem. R_{ps}^{pas} je počítán z hodnoty specifického polarizačního odporu r_{ps}^{pas} [Ω.cm⁻²], jež mohl být změřen před aplikováním tření [26]:

$$R_{ps}^{pas} = \frac{r_{ps}^{pas}}{A_0 - A_{akt}} \quad (19)$$

A nyní můžeme spočítat hodnotu specifického polarizačního odporu v aktivním stavu r_{ps}^{akt} [Ω.cm⁻²] [26]:

$$r_{ps}^{akt} = R_{ps}^{akt} A_{akt} \quad (20)$$

Následně proudová hustota koroze aktivního materiálu je [26]:

$$i_{akt} = \frac{B}{r_{ps}^{akt}} \text{ [mA.cm}^{-2}\text{]} \quad (21)$$

Objemová ztráta materiálu díky korozi materiálu v aktivním stavu V_{akt}^k [cm³] je proto [26]:

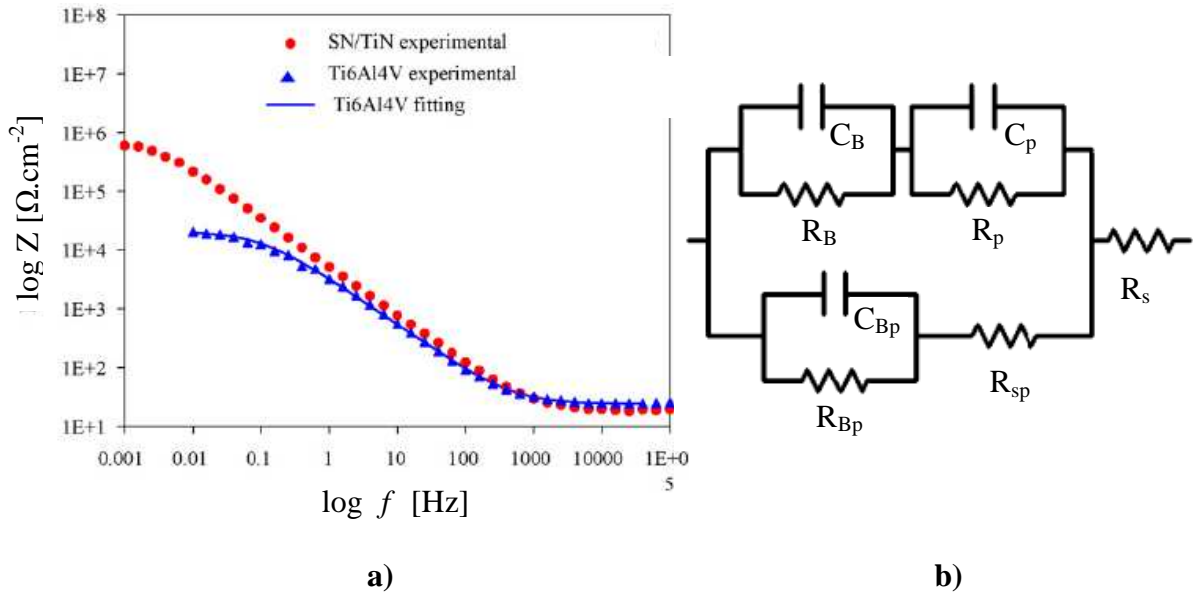
$$V_{akt}^k = i_{akt} A_{akt} \frac{M}{nF\rho} N t_p \quad (22)$$

Kde: N - celkový počet kontaktních událostí (cyklů)

t_p - perioda mezi 2 kontaktními událostmi na daném místě

Materiálová ztráta díky mechanickému otěru aktivního materiálu V_{akt}^m [cm³] se dá spočítat z celkové ztráty materiálu v třené oblasti V_{tr}^m [cm³] [26]:

$$V_{akt}^m = V_{tr}^m - V_{akt}^k \quad (23)$$



Obr. 8: a) Nyquistův diagram pro slitinu Ti – 6Al – 4V po třídním ponoru v roztoku 1 % NaCl při aplikovaném tření s $F_n = 2$ N. Červená barva znázorňuje vzorek slitiny Ti – 6Al – 4V s povlakem Si₃N₄ – 35 obj.% TiN, modrá čistou slitinu. b) Ekvivalentní obvod pro Ti slitinu s pasivačním povlakem, tvořeným vnitřní kompaktní a vnější pórovitou vrstvou [28].

Bylo zjištěno, že na Ti slitinách vzniká pasivační film, který je tvořen z oxidu, skládající se ze dvou vrstev – z vnější pórovité a vnitřní kompaktní vrstvy. Impedanční spektrum by mělo být tedy interpretováno v závislosti na ekvivalentním okruhu (obr.8). V obvodu na obr 8.b koresponduje R_s s odporem elektrolytu a R_{sp} s odporem elektrolytu uvnitř pórů. Veličiny R_{Bp} a C_{Bp} jsou odpor a kapacita kompaktní vrstvy. Oblasti exponovaného okolního povrchu, která je pokryta souvislým dvojvrstevným povlakem, odpovídají v obvodu pro kompaktní a pórovitou vrstvu kapacity C_B a C_p a odpory R_B a R_p [28].

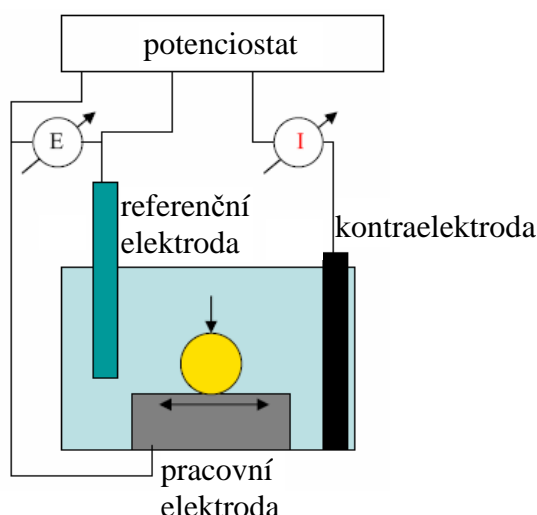
Impedanční spektrum vzorku s povlakem Si₃N₄ – 35 obj.% TiN při tribokorozním experimentu (obr. 8.a, modrá křivka) vykazuje mnohem lepší odolnost vůči korozi s vysokou hodnotou polarizačního odporu vůči vzorku bez povlaku (obr. 8.a, červená čára). Ze srovnání čistého vzorku bez povlaku při tribokorozním a při čistě korozním testu vyplývá, že proudová

hustota se zvýšila o 2 řády, což značí významnou depasivaci v třené stopě. Při celkovém poškození hraje mechanický otěr důležitou roli jak u vzorku s povlakem, tak i bez: u vzorku s povlakem Si_3N_4 – 35 obj.% TiN dosahuje ztráta 70 – 78 % a u čistého vzorku 95 – 96 % z celkové ztráty materiálu [28].

2.4.5.3 Potenciostatická zkouška

Potenciostatický test spočívá v jednoduchém přiložení potenciálu E ke vzorku kovu pomocí tří-elektrodivého článku (obr. 9). Vlivem elektrochemických reakcí odehrávajících se na pracovní elektrodě během tribologického testu, odpovídá měřený proud I_{exp} [A] součtu anodického I_a [A] a katodického I_k [A] proudu dle rovnice [23, 29]:

$$I_{\text{exp}} = \sum I_{a,i} + I_{b,i} \quad (24)$$



Obr. 9: Schématické znázornění potenciostatického tribokorozního experimentu [23].

Vztah mezi ztrátou kovu a proudem v anodické oblasti je dán Faradayovým zákonem [29]:

$$m = I_a \frac{M}{nF} t \quad (25)$$

Kde: m - hmotnost ztraceného kovu dle Faradayova zákona [g]

M - molární hmotnost [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

n - počet vyměněných elektronů [-]

F - Faradayova konstanta [96485 C.mol⁻¹]

Dle rovnice (25) je převod naměřeného proudu na oxidovaný kov možný pouze, jestliže známe oxidační mocenství a jestli oxidace kovu je převládající příspěvek k měřenému proudu. Kontinuální proces depasivace (ustavení aktivního rozpouštění v třené oblasti) a repasivace při tribokorozi určuje celkový proud. Přechodná koexistence aktivního a pasivního stavu představuje určité obtíže při určení valence rozpouštění kovů jako je např. Ti, který má jinou hodnotu oxidačního mocenství ve stavu aktivním ($n = 2$) a jinou v pasivním ($n = 4$). Vzhledem k tomu, může být stanovení velikosti příspěvku korozní reakce k celkovým materiálovým ztrátám spíše jen přibližné [23, 29].

Modelování elektrochemického chování pasivovaného kovu při tribokorozi bylo předmětem mnoha potenciostatických experimentů [30]. Landolt a kol. navrhli model pro pasivovatelné kovy podrobené abrazi, popisující zvýšení proudu během tření jako funkci depasivační rychlosti (závisí na normálové síle, rychlosti, tvrdosti kovu, povrchové topografii, geometrii kontaktu a repasivačním náboji). Jiang a Stack [31] představili podobný model, ale pro podmínky únavového tření. Model zahrnující repasivační kinetiku během tření byl navržen Jemmelym a kol. [32].

3. Experimentální část

Experimentální část diplomové práce byla rozdělena na 3 okruhy:

- 1) Metalurgické charakteristiky
- 2) Elektrochemické a tribologické charakterizování materiálu
- 3) Příprava povlaků

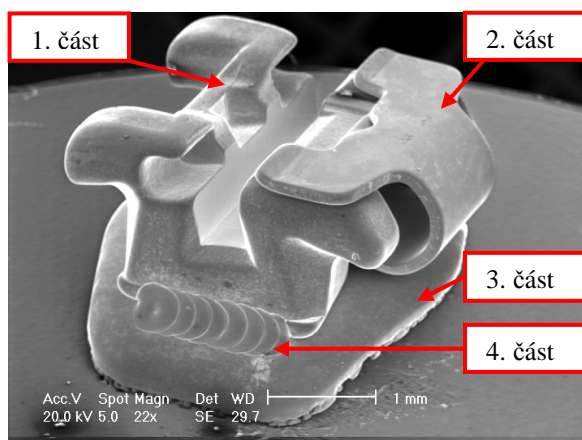
3.1 Metalurgické charakteristiky

K dispozici byly 4 typy zubních drátků, drátky AISI 304 VAR, TMA a NiTi byly vyrobené společností GAC International. Drátek AKV Extra S byl vyroben společností Poldi Hütte. Pro srovnání tribokorozních vlastností byl připraven v laboratořích VŠB – TUO (Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace) ve vakuové indukční peci vzorek NiTi o stejném složení jako výše jmenovaný dentální drátek NiTi. Chemické složení jednotlivých drátků od společnosti GAC International bylo stanoveno elektronovým mikroskopem Philips XL 20 s urychlovacím napětím 25kV a je uvedeno v tab. 3.

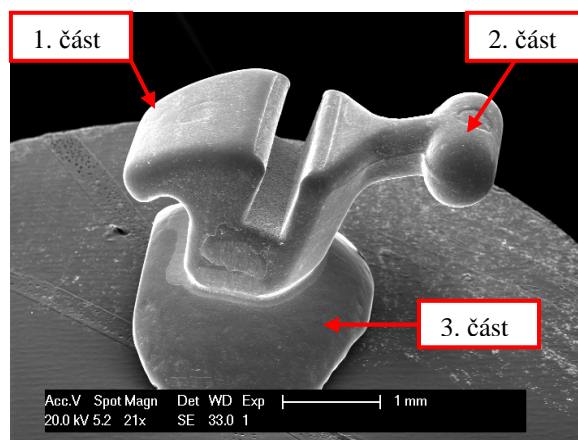
Tab. 3: Chemické složení zubních drátků.

AISI 304 VAR		AKV Extra S		TMA		NiTi	
	[hm. %]		[hm. %]		[hm. %]		[hm. %]
<i>Fe</i>	70,45	<i>C</i>	0,07	<i>Ti</i>	80,52	<i>Ni</i>	58,70
<i>Cr</i>	18,36	<i>Si</i>	0,39	<i>Mo</i>	9,87	<i>Ti</i>	41,30
<i>C</i>	0,31	<i>Cr</i>	16,99	<i>Zr</i>	5,30		
<i>O</i>	1,28	<i>Mn</i>	1,30	<i>Sn</i>	4,30		
<i>Ni</i>	8,15	<i>P</i>	0,027				
<i>Mn</i>	1,03	<i>Ni</i>	10,56				
<i>Si</i>	0,41	<i>Mo</i>	1,95				
		<i>Ti</i>	0,40				

Taktéž bylo stanoveno chemické složení držáků pro dentální drát, urychlovací napětí bylo 20 kV. Snímky těchto držáků jsou na obr. 10 a chemické složení je uvedeno v tab.4.



a)



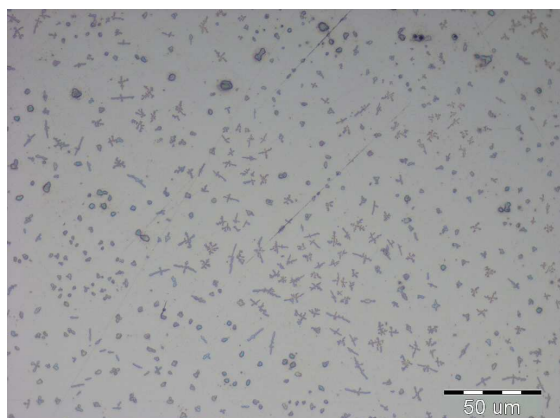
b)

Obr. 10: Držák pro zubní drátky: a) držák č. 1, b) držák č.2.

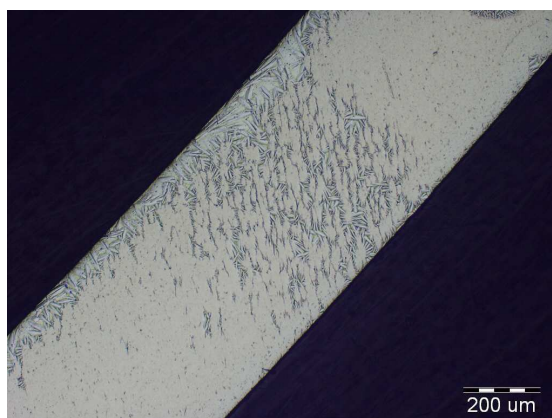
Tab. 4: Chemické složení držáku pro zubní drátky.

	Držák 1						Držák 2		
[hm. %]	1. část	2. část	3. část	4. část	Spodní část		1. část	2. část	3. část
<i>C</i>	7,23	3,85	9,16	9,21	2,91		3,74	4,73	11,18
<i>O</i>	2,46	3,42	4,26	3,41	2,54		/	/	/
<i>Si</i>	2,50	/	0,76	0,88	0,38		1,39	1,23	1,25
<i>Mo</i>	/	8,65	2,01	/	1,23		/	/	/
<i>Cr</i>	14,72	17,45	14,87	14,89	16,59		14,78	14,87	16,06
<i>Fe</i>	67,28	1,81	59,53	63,88	62,98		72,45	71,41	58,00
<i>Ni</i>	4,17	32,35	9,41	7,10	12,17		3,75	3,17	10,38
<i>Al</i>	1,64	/	/	/	1,20		1,06	0,78	0,83
<i>Co</i>	/	30,77	/	/	/		/	/	/
<i>Cu</i>	/	/	/	/	/		2,83	2,32	/
<i>Br</i>	/	1,70	/	/	/		/	/	/
<i>S</i>	/	/	/	0,63	/		/	/	/
<i>Nb</i>	/	/	/	/	/		/	1,55	/

Metalografický výbrus byl proveden na vzorcích AISI 304 VAR, drátku NiTi a odlitku NiTi.



a)



b)



c)

Obr. 11: Metalografický výbrus drátků a masivního vzorku NiTi. a) AISI 304 VAR, b) drátek NiTi, c) masivní vzorek NiTi.

Na drátu z NiTi jsou patrné malé naleptané jehlice martenzitu (obr. 11.b), zatímco velké jehlice jsou jinak orientované vůči malým jehlicím a nejsou po naleptání viditelné. Na masivním vzorku je viditelná vyloučená cizí fáze (obr. 11.c).

3.2 Elektrochemické a tribologické charakterizování materiálu

3.2.1 Metodika experimentů

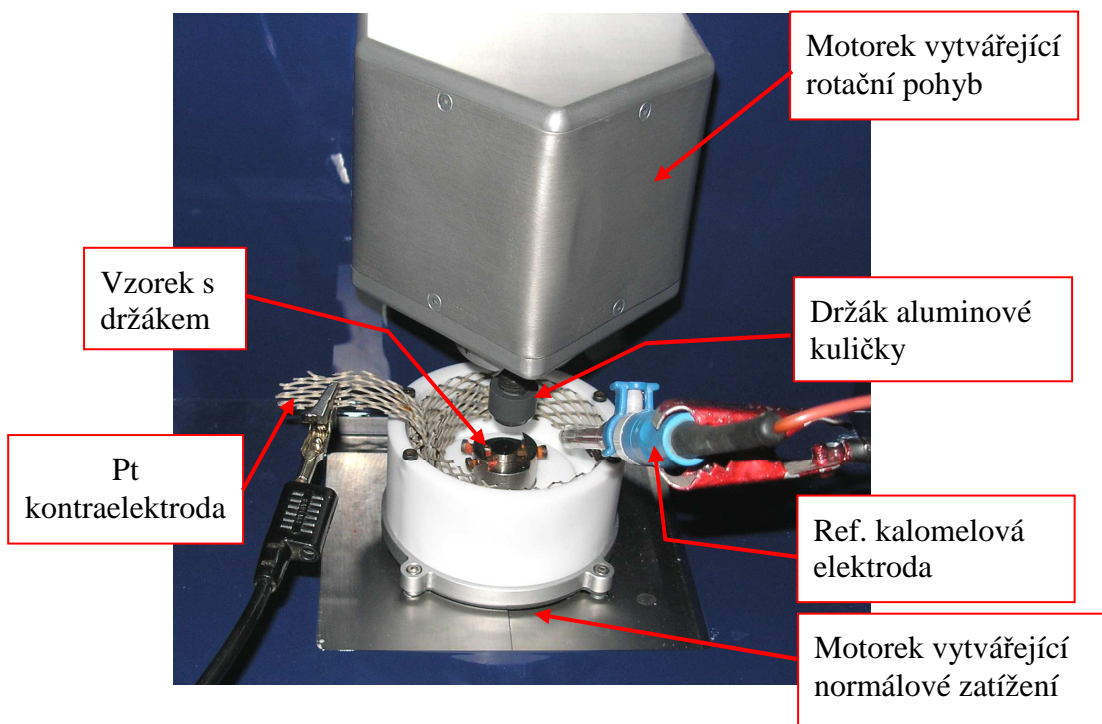
Experimenty probíhaly na různých pracovištích, a to: École Centrale Paris (ECP), École Centrale Lyon (ECL), Université Claude Bernard Lyon 1 a na VŠB – TUO. Polarizační křivky drátků AISI 304 VAR, AKV Extra S, TMA a NiTi byly stanoveny na potenciostatu PG201 a zpracovány softwarem Voltamaster 1. Jako elektrolyt byl použit Fusayamův roztok umělých slin z tab.5 (*angl. Fusayama artificial saliva*) a měření probíhalo ve vyhřívané cele na teplotu 37 °C (obr. 12). Měření probíhalo dle normy ASTM F2129 [33], určené pro potenciodynamické měření malých implantátů. Vzorek byl hodinu ponořen v roztoku za účelem ustavení volného potenciálu, následně byla spuštěna polarizace od hodnoty o -100 mV nižší než byla hodnota volného potenciálu, rychlost skenu byla 0,1667 mV.s⁻¹. Po dosažení proudové hustoty 1 mA.cm⁻² se potenciál začal reverzibilně snižovat až do hodnoty volného potenciálu. Z naměřených diagramů byly stanoveny hodnoty korozního potenciálu E_{kor} , potenciál depasivace E_d , potenciál repasivace E_r , konvenční potenciál při proudu 1 mA.cm⁻² a zároveň rozdíl potenciálů $E_d - E_{kor}$ a $E_r - E_{kor}$.

Tab. 5: Složení elektrolytu (Fusayamův roztok umělých slin) [34,35,36].

Chemikálie	[g.l ⁻¹]
NaCl	0,4
KCl	0,4
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,906
Na ₂ S.9H ₂ O	0,005
NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	0,690
(NH ₂) ₂ CO	1

Tribokorozní experimenty byly prováděny na zařízení Falex – Basalt HPRTCT umístěné na ECP, které je schopno vyvodit normálovou sílu v rozsahu 0,1 až 10 N. Snímek detailu testovací sestavy je zobrazen na obr. 12. Jako referenční elektroda byla použita nasycená kalomelová elektroda, jako kontra elektroda byla použita titanová mřížka s povlakem platiny.

Vzorek byl na potenciostatu připojen jako pracovní elektroda. Při všech pokusech byla rychlost rotace 120 ot.min^{-1} . Materiál, kterým jsme třeli po vzorku, byla kulička z Al_2O_3 s průměrem 10 mm, která byla vybrána díky své chemické netečnosti vůči elektrolytu.



Obr. 12: Detail tribologické testovací sestavy.

Kontraelektroda, referenční elektroda a vzorek byly připojeny na potenciostat Solartron 1286 a pro měření elektrochemické impedance jsme použili Solartron Si 1255. Měření a analyzování probíhalo pomocí softwaru Corrware a Zview. Vyhodnocení vzniklého profilu probíhalo na mikrotopografu Micromesure s použitím softwaru Mountain Maps, kde jsme měřili na vzorku 24x profil vzniklé stopy a 8x rádius stopy od středu vzorku.

Vzorek NiTi, na kterém se prováděly veškeré tribologické experimenty, byl váleček o průměru 10 mm ($A_0 = 0,7853 \text{ cm}^2$). Vzorek byl před každým experimentem mechanicky vyleštěn na brusných papírech až do zrnitosti 4000. Následně byl vzorek ultrazvukově čištěn po dobu 5 minut v ethanolu a 5 minut v destilované vodě. Vzorek byl uchycen do svého držáku a celý držák se vzorkem byl následně uchycen v tribokorozní cele. Držák vzorku, jenž byl společně se vzorkem ponořen v elektrolytu, byl od tohoto elektrolytu odizolován plastelínou a silikonovou pastou, aby elektrochemicky neovlivňoval měření. Před každým

započetím testu, byl vzorek v elektrolytu ponořen 30 minut, s účelem ustavení volného potenciálu v tomto elektrolytu.

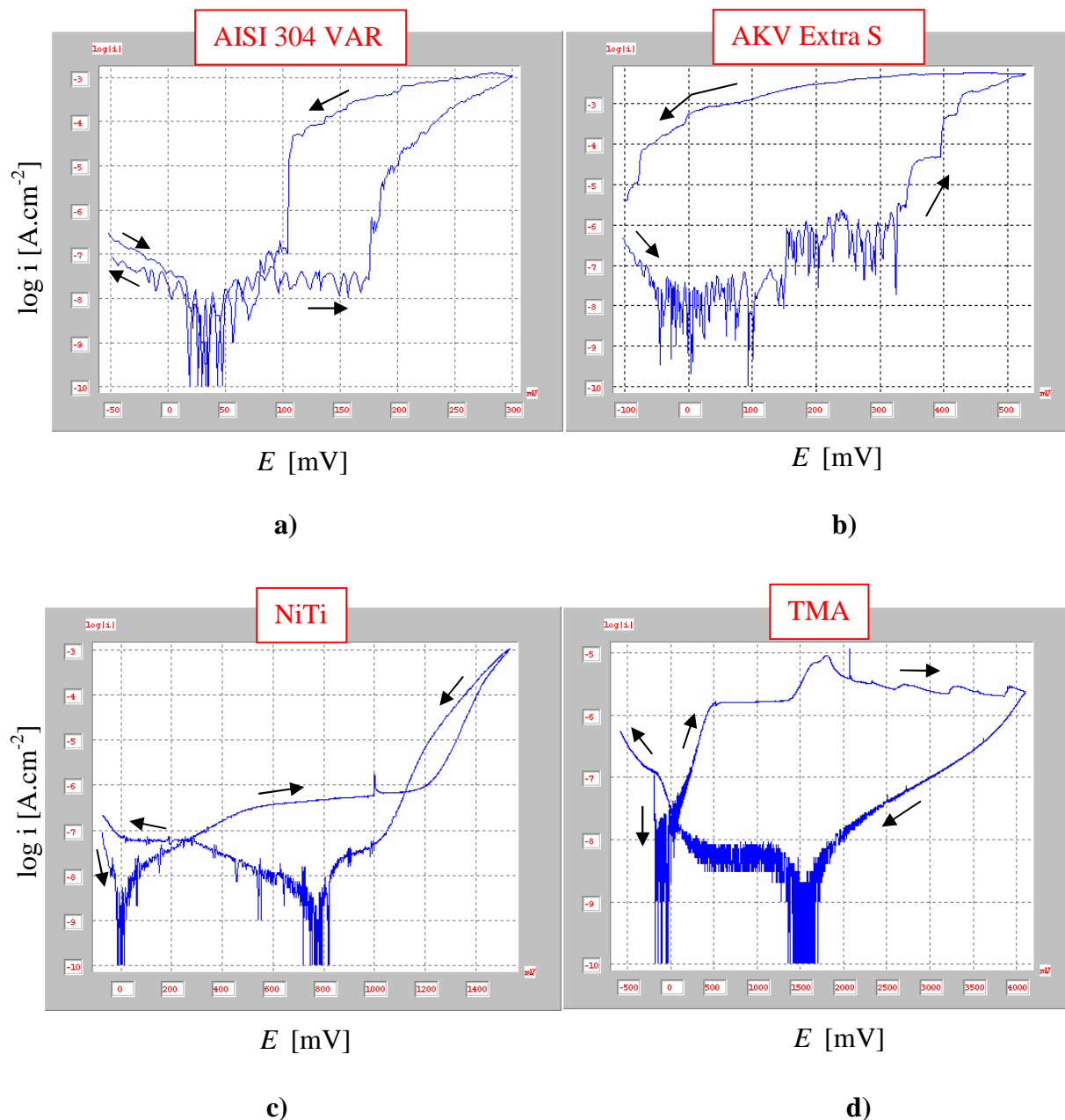
V průběhu tribologických experimentů jsme použili různě velkou normálovou sílu F_n , tedy 1, 2, 3 a 5 N. V tab. 6 jsou vypočtené mechanické parametry prováděných experimentů dle rovnic (2, 3, 5, 6) za předpokladu, že Youngův modul kuličky z Al_2O_3 je $E_1 = 400000$ GPa, Youngův modul NiTi v martenzitickém stavu je $E_2 = 28$ GPa, Poissonova konstanta kuličky z Al_2O_3 je $\nu_1 = 0,25$, Poissonova konstanta NiTi je $\nu_2 = 0,3$.

Tab. 6: Tabulka mechanických parametrů tribologických experimentů.

F_n [N]	a [m]	A [m ²]	p_0 [Pa]	p_{pr} [Pa]
1	$5,074 \cdot 10^{-5}$	$8,089 \cdot 10^{-9}$	$182,425 \cdot 10^6$	$123,617 \cdot 10^6$
2	$6,393 \cdot 10^{-5}$	$1,284 \cdot 10^{-8}$	$233,611 \cdot 10^6$	$155,748 \cdot 10^6$
3	$7,318 \cdot 10^{-5}$	$1,628 \cdot 10^{-8}$	$267,430 \cdot 10^6$	$178,287 \cdot 10^6$
5	$8,677 \cdot 10^{-5}$	$2,365 \cdot 10^{-8}$	$317,073 \cdot 10^6$	$211,382 \cdot 10^6$

3.2.2 Cyklický potenciodynamický polarizační test drátků bez tření

Polarizační křivky pro dané drátky jsou vyobrazeny na obr. 13. U ocelí AISI 304 VAR došlo ke strmé depasivaci, u AKV Extra S a u NiTi již tak strmá depasivace pozorována nebyla. U AKV Extra S je možno pozorovat na polarizační křivce skokové změny proudové hustoty, což dokládá tvorbu bodů u bodové koroze. Sice tento materiál dosáhl proudové hustoty $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ až při vyšším potenciálu než u AISI 304 VAR, ovšem v daném rozsahu měření se mu nepodařilo se zrepasivovat. Slitina TMA se ani při aplikování vysokého potenciálu (+ 4V SCE) nedostala do aktivního stavu, hraniční hodnota $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ nebyla dosažena, což svědčí o výborné korozní odolnosti této slitiny vůči korozi.

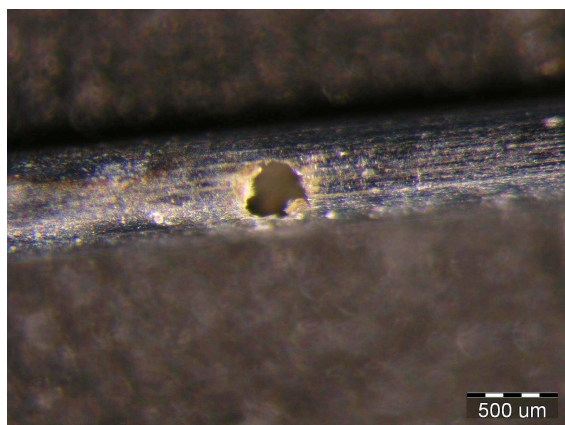


Obr. 13: Potenciodynamické polarizační křivky slitin v roztoku umělé sliny. a) AISI 304 VAR, b) AKV Extra S, c) NiTi, d) TMA. Na vertikální ose je vynesena proudová hustota $i \text{ [A.cm}^{-2}\text{]}$, na horizontální ose je vynesena aplikovaný potenciál $E \text{ [mV]}$.

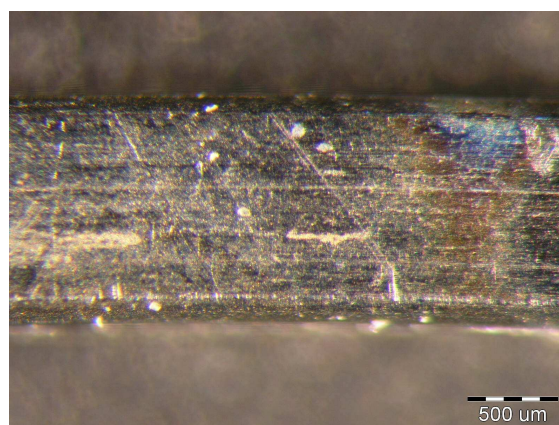
Z tab. 7 je patrné, že vynikající odolnost vůči bodové a štěrbinové korozi má také drát NiTi, jelikož potenciál depasivace je $E_d = 1192,0 \text{ V}$ a potenciál repasivace $E_r = 1222,2 \text{ V}$.

Tab. 7: Naměřené a vypočtené hodnoty potenciálů u drátků po potenciodynamické polarizaci oproti SCE.

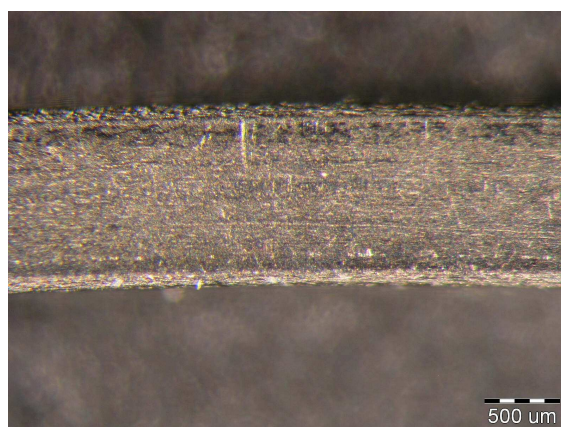
	AISI 304 VAR	AKV Extra S	NiTi	TMA
E_{kor}	31,9	-5	-2,5	-113,0
E_d	175,8	151	1192,0	/
E_{konv}	233,6	423	1403,9	/
E_r	64,6	/	1222,2	/
$E_d - E_{kor}$	143,9	156	1194,5	/
$E_r - E_{kor}$	32,7	/	1224,7	/



a)



b)



c)

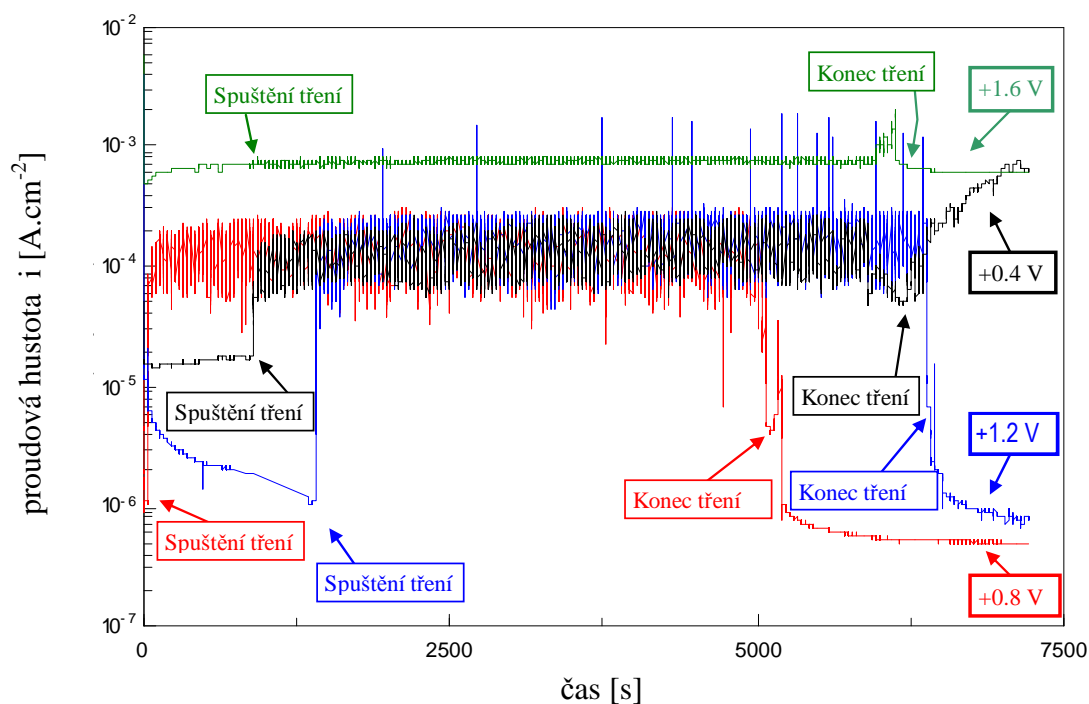
Obr. 14: Snímky drátků po potenciodynamické polarizaci. a) AKV Extra S, b) AISI 304 VAR, c) TMA.

Největší body vzniklé bodovou korozí byly na vzorku AKV Extra S (obr. 14.a). Na oceli AISI 304 VAR již tak velké produkty bodové koroze nebyly přítomny, naopak napadení bylo nerovnoměrné, důlky vytvářely shluky (obr. 14.b), což poukazuje na nehomogenní složení materiálu. Na drátku z TMA nebylo pozorováno žádné napadení bodovou korozí, což odpovídá naměřenému diagramu, kdy se materiál až do hodnoty vysokého potenciálu ($E = 4 \text{ V}$) udržel v pasivním stavu.

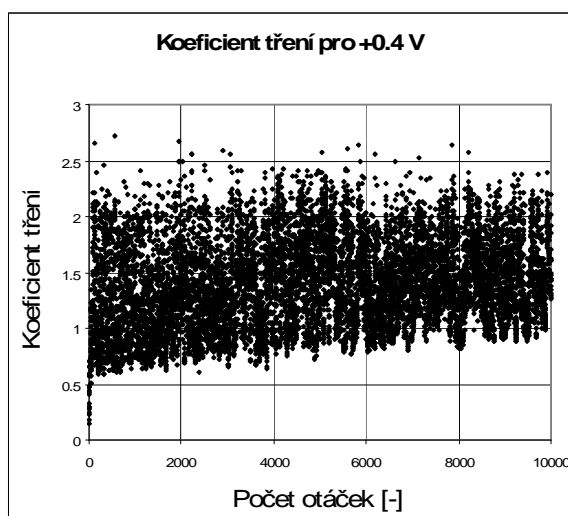
3.2.3 Anodická polarizace masivního vzorku NiTi s třením

Na připravený vzorek NiTi byla aplikována po dobu 2 hodin anodická polarizace s různou velikostí potenciálu E , a to: $+0,4 \text{ V}$, $+0,8 \text{ V}$, $+1,2 \text{ V}$, $+1,6 \text{ V}$. Před změnou potenciálu byl vzorek vždy znova vyleštěn.

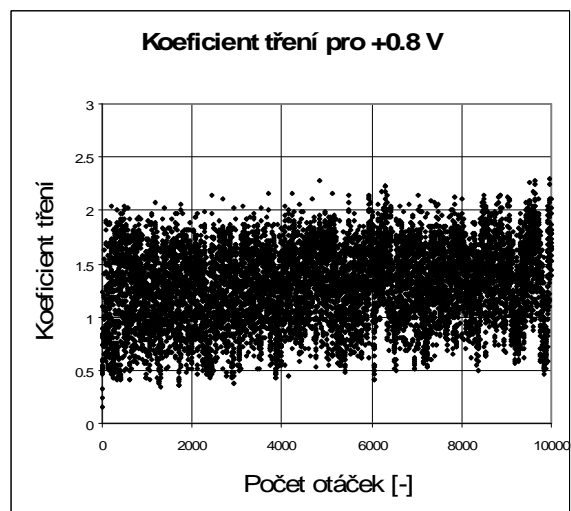
1. Spuštění anodické polarizace na dobu 2 hodin.
2. Tření s parametry: normálová síla $F_n = 3 \text{ N}$, počet otáček 10000. Tření bylo spuštěno vždy po určité prodlevě anodické polarizace (15,5 min pro $+0,4 \text{ V}$, 1 min pro $+0,8 \text{ V}$, 19,5 min pro $+1,2 \text{ V}$, 14,7 min pro $+1,6 \text{ V}$).



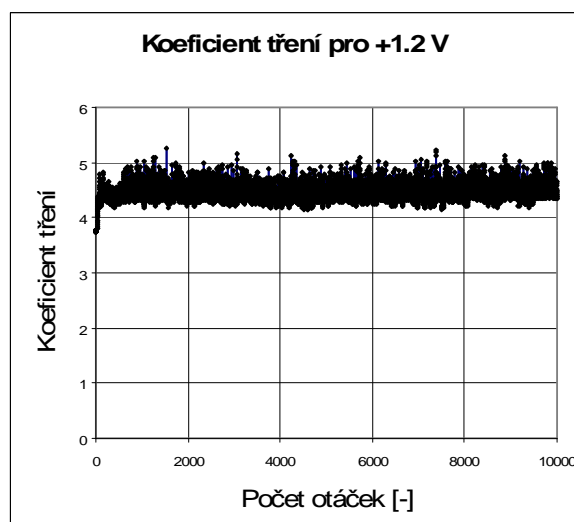
Obr. 15: Křivky anodické polarizace pro všechny čtyři použité potenciály.



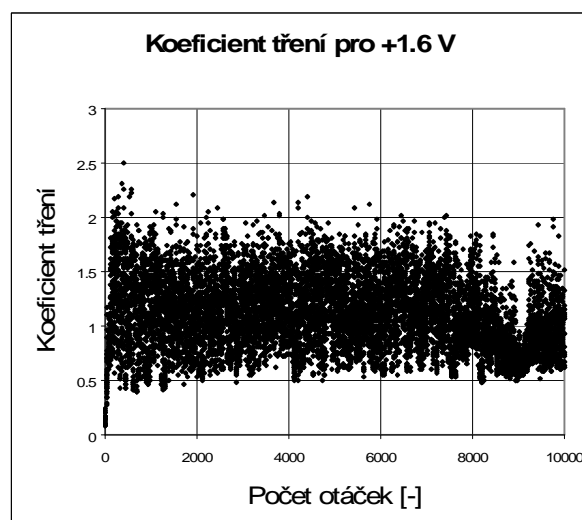
a)



b)



c)



d)

Obr. 16: Diagramy koeficientů tření při anodické polarizaci: a) +0,4 V, b) +0,8 V, c) +1,2 V, d) +1,6 V.

Na obr. 16 jsou znázorněny koeficienty tření v průběhu experimentu. Při potenciálu +0,4 V, +0,8 V a +1,6 V (obr. 16.a, b, d), jsou hodnoty koeficientu tření rozptýlené, což by mohlo značit, že mechanismus tření je ovlivněn lubrikací částicemi třetího tělesa nebo oxidy. Při potenciálu +1,2 V je hodnota koeficientu tření zvýšená a není příliš rozptýlená, tudíž při tomto potenciálu již k lubrikaci nejspíš nedochází.

Proudová hustota před třením i_1 byla stejná pro vzorky s potenciálem +0,8 V a +1,2 V (obr. 14). Při aplikaci potenciálu +0,4 V, proudová hustota před třením byla zvýšená a při

potenciálu +1,6 V proudová hustota byla velmi zvýšená. Odchylka proudových hustot při potenciálu +0,4 V od potenciálů +0,8 V a +1,2 V může poukazovat na nehomogenitu materiálu, jelikož po každém experimentu byl vzorek znovu vybroušen a vyleštěn.

V průběhu tření byla proudová hustota i_2 přibližně stejná pro potenciály +0,4 V, +0,8 V a +1,2 V a oscilovala mezi hodnotami $6,12 \cdot 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ a $1,80 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$ (obr. 15). Při potenciálu +1,6 V byla proudová hustota již více zvýšená ($5,57 \cdot 10^{-4} - 6,36 \cdot 10^{-4}$), což indikuje, že mechanismus opotřebení je spíše řízen elektrochemicky než mechanicky. Když bylo tření ukončeno, proudová hustota i_3 vzorků s +0,8 V a +1,2 V klesla na hodnotu $3,92 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ respektive $6,28 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$. U vzorku s potenciálem +0,4 V proudová hustota po ukončení tření dokonce ještě stoupla, a to až do hodnoty $4,71 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$, což indikuje, že pokus s tímto potenciálem neproběhnul korektně a měl by se provést znovu.

Z mikrotopografického měření povrchu vzorku bylo zjištěno, že u všech čtyřech pokusů byl úbytek objemů vlivem tření V_{akt}^m okolo $0,20 \text{ mm}^3$ (vyjma vzorku s +0,8 V, kde bylo ztraceno $0,2422 \text{ mm}^3$). Po každém experimentu byla dále zjišťována změna průměru kuličky, ze které byl vypočten úbytek jejího objemu v procentech $V_{Al_2O_3}$. Vypočtený úbytek objemu z kuličky a spolu s parametry anodické polarizace jsou uvedeny v tab. 8.

Tab. 8: Tabulka naměřených hodnot při anodické polarizaci pro vzorek NiTi.

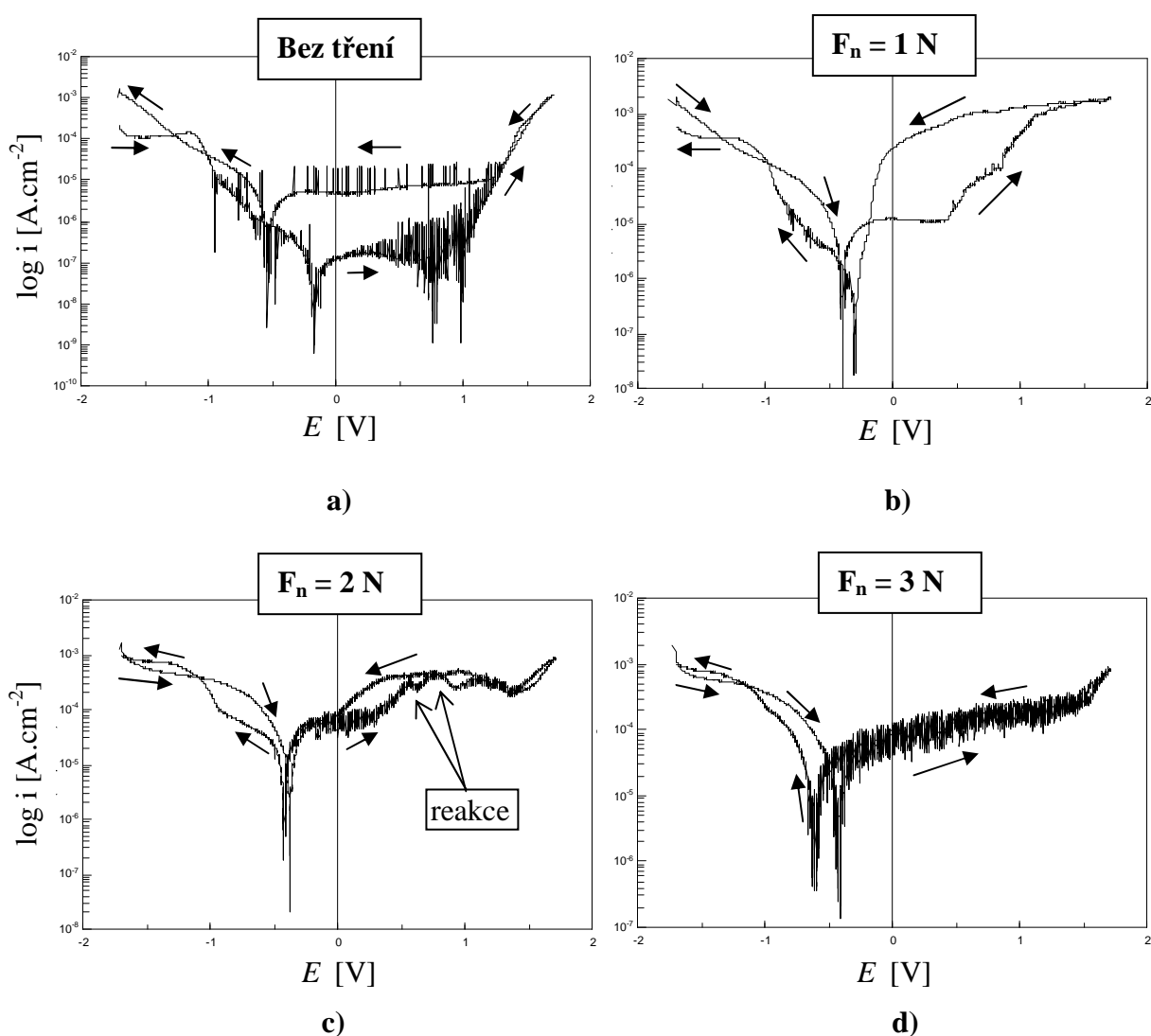
F_n [N]	E [V]	μ [-]	F_t [N]	V_{akt}^m [cm ³]	$V_{Al_2O_3}$ [%]	i_1 [A.cm ⁻²]	i_2 [A.cm ⁻²]	i_3 [A.cm ⁻²]
3	+0,4	1,39	4,11	$2,057 \cdot 10^{-4}$	0,30	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-4} - 6,12 \cdot 10^{-5}$	$4,71 \cdot 10^{-4}$
3	+0,8	1,29	3,38	$2,422 \cdot 10^{-4}$	0,49	$8,63 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-4} - 5,02 \cdot 10^{-5}$	$3,92 \cdot 10^{-7}$
3	+1,2	4,47	13,03	$1,928 \cdot 10^{-4}$	0,49	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-4} - 5,89 \cdot 10^{-5}$	$6,28 \cdot 10^{-7}$
3	+1,6	1,10	3,31	$2,014 \cdot 10^{-4}$	0,49	$5,02 \cdot 10^{-4}$	$5,57 \cdot 10^{-4} - 6,36 \cdot 10^{-4}$	$4,94 \cdot 10^{-4}$

Tab. 9: Tabulka naměřených hodnot u potenciodynamické polarizace bez a s třením.

F_n [N]	Počet ot. [-]	E_{kor} [V]	E_d [V]	E_r [V]	E_{konv} [V]	$E_d - E_{kor}$ [V]	$E_r - E_{kor}$ [V]	i_p [mA.cm ⁻²]	μ [-]	F_t [N]	V_{akt}^m [cm ³]
/	/	-0,18	1,03	-0,51	1,47	1,21	0,33	$1,3 \cdot 10^{-4}$	/	/	/
1	5000	-0,39	0,41	-0,17	0,83	0,80	0,22	$1,2 \cdot 10^{-2}$	6,9	6,9	/
2	4500	-0,38	0,34	-0,40	0,34	0,72	-0,02	$6,8 \cdot 10^{-2}$	0,5	1,1	$1,455 \cdot 10^{-5}$
3	4500	-0,43	/	/	0,11	/	/	$8,0 \cdot 10^{-2}$	1,8	5,5	$6,681 \cdot 10^{-5}$

3.2.4 Potenciodynamický polarizační test na masivním vzorku NiTi

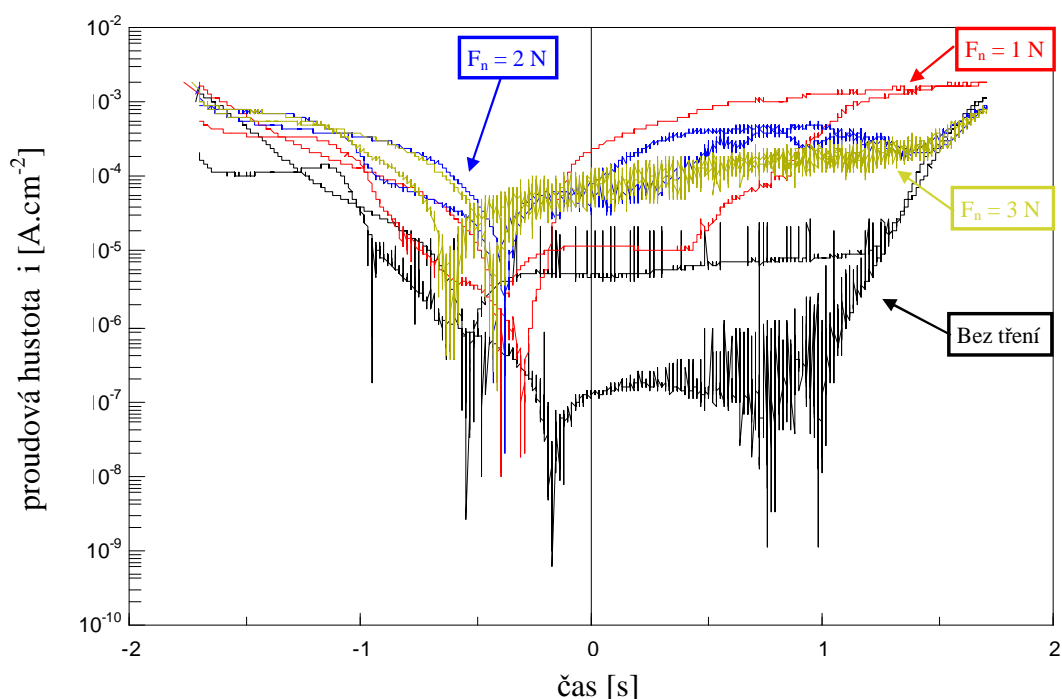
Na připravený vzorek NiTi byla aplikována polarizace jednak bez tření, následně s třením při různých velikostech normálové síly. Při testu bez tření byla provedena polarizace s hodnotou od -1,7 V do +1,7 V a zpět s krokem 4 mV.s^{-1} . Test se současným třením a polarizací byl proveden pro 3 různé hodnoty normálové síly $F_n = 1, 2, 3 \text{ N}$. Přibližně 3 – 4 minutách tření byla spuštěna polarizace s parametry jako při polarizaci bez tření. Při testu s $F_n = 1 \text{ N}$ bylo aplikováno 5000 otáček a pro $F_n = 2$ a 3 N tření bylo aplikováno 4500 otáček.



Obr. 17: Potenciodynamické křivky: a) bez tření, b) $F_n = 1 \text{ N}$, c) $F_n = 2 \text{ N}$, d) $F_n = 3 \text{ N}$. Na vertikální ose je vynesena proudová hustota $i [\text{A.cm}^{-2}]$, na horizontální ose je vynesena aplikovaný potenciál $E [\text{V}]$.

Při potenciodynamickém testu bez tření (obr. 17.a, 18), se na potenciálu -0,18 V se změnil katodický proud na anodický a poté již experiment probíhal v oblasti pasivity s proudovou hustotou $1,57 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ až do potenciálu 0,75 V. Mezi potenciály 0,75 V a 1,00 V můžeme uvažovat reakci transformaci oxidu na povrchu a od 1,00 V výše se pohybujeme v oblasti transpasivace. Na zpětné křivce se oblast pasivace nachází v širokém rozmezí potenciálů, tedy mezi 1,20 V až do -0,40 V s průměrnou proudovou hustotou $3,92 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$. Změna z anodického na katodický proud nastala až při potenciálu -0,54 V. Zaznamenané údaje jsou uvedeny v tab. 9.

Tření s normálovou silou $F_n = 1 \text{ N}$ změnilo na potenciodynamickém testu oblast pasivity oproti testu bez tření na hodnotu potenciálu mezi -0,40 až 0,43 V (obr. 17.b, 18) s proudovou hustotou $8,63 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$. Od hodnoty potenciálu 0,43 V dále jsme již v oblasti aktivního rozpouštění. Na zpětné křivce se nenachází žádná prodleva, kde by mohla být stanovena oblast pasivity. Změna z anodického na katodický proud nastává při -0,30 V.



Obr. 18: Záznam cyklické potenciodynamické polarizace pro všechna čtyři měření: s třením pro $F_n = 1, 2, 3 \text{ N}$ a bez tření.

Při normálové síle $F_n = 2 \text{ N}$, došlo ke změně z katodického na anodický proud při -0,38 V (obr. 17.c, 18). Oblast pasivity se nachází do hodnoty 0,35 V s proudovou hustotou $5,15 \cdot 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$. Na křivce při vzrůstající hodnotě potenciálu můžeme najít 2 zakřivení. Tyto

zakřivení se nacházejí na potenciálech 0,55 V ($2,67 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$) a na 0,80 V ($3,14 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$). Region transpasivity se nachází od 1,30 V dále. Změna z anodického na katodický proud nastává při -0,42 V.

Při normálové síle $F_n = 3 \text{ N}$ jsou křivky tam i zpět téměř totožné. Ze zaznamenaných oscilací na obou křivkách je zřejmé, že hodnota aplikované síly byla již vysoká (obr. 17.d, 18). Změna z katodického na anodický proud nastala při -0,43 V a opačná změna při -0,59 V.

3.2.5 Měření elektrochemické impedance NiTi

3.2.5.1 Metodika experimentu

Pro odlišení jevů, které probíhají v pasivním a aktivním stavu, byla na dvou vzorcích NiTi provedena měření impedance v těchto etapách:

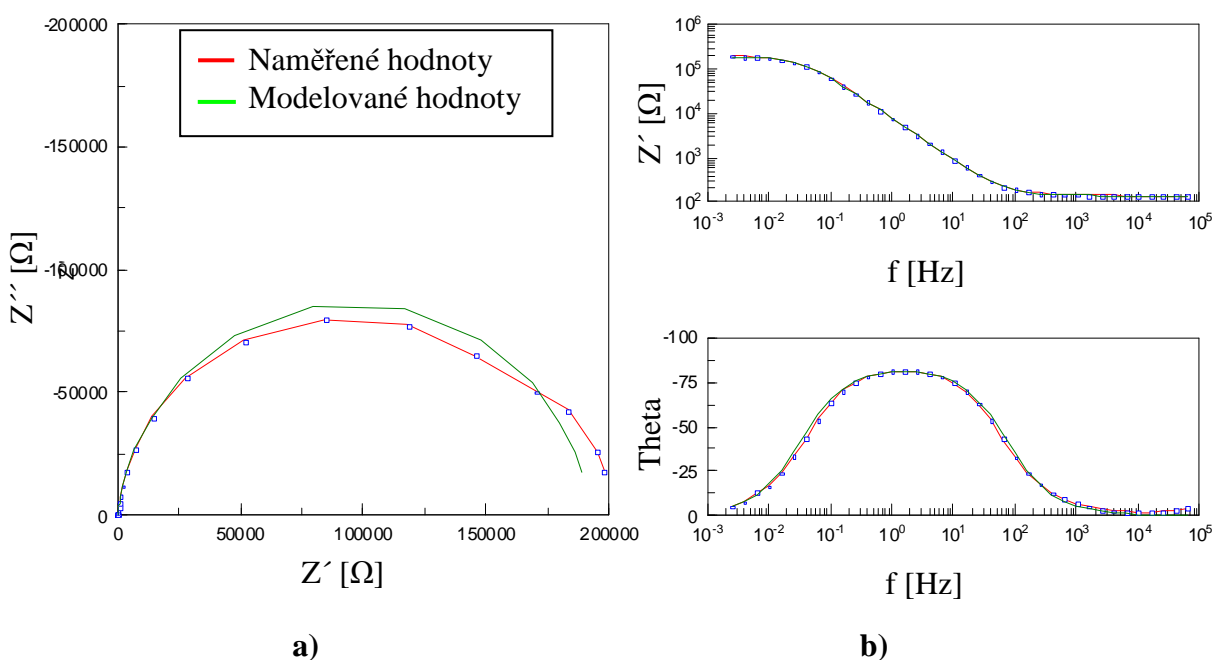
1. Měření elektrochemické impedance před aplikováním tření v rozsahu 63000 Hz – 0,001 Hz.
2. Měření volného potenciálu: 3 minuty bez tření, 17 minut s třením. Tření s parametry dle tab. 10.
3. Měření elektrochemické impedance během tření v rozsahu 63000 Hz – 0,01 Hz.
4. Měření volného potenciálu 5 minut před ukončením tření, 55 minut po ukončení tření.
5. Měření elektrochemické impedance po ukončení tření, v rozsahu 63000 Hz – 0,001 Hz.

Tab. 10: Tabulka mechanických parametrů použitých při měření elektrochemické impedance.

Číslo měření	Normálová síla F_n [N]	Počet otáček [/]	Vzorek č.
1	2	10000	6
2	2	20000	6
3	3	10000	3
4	3	20000	6
5	5	10000	6

3.2.5.2 Měření v pasivním stavu

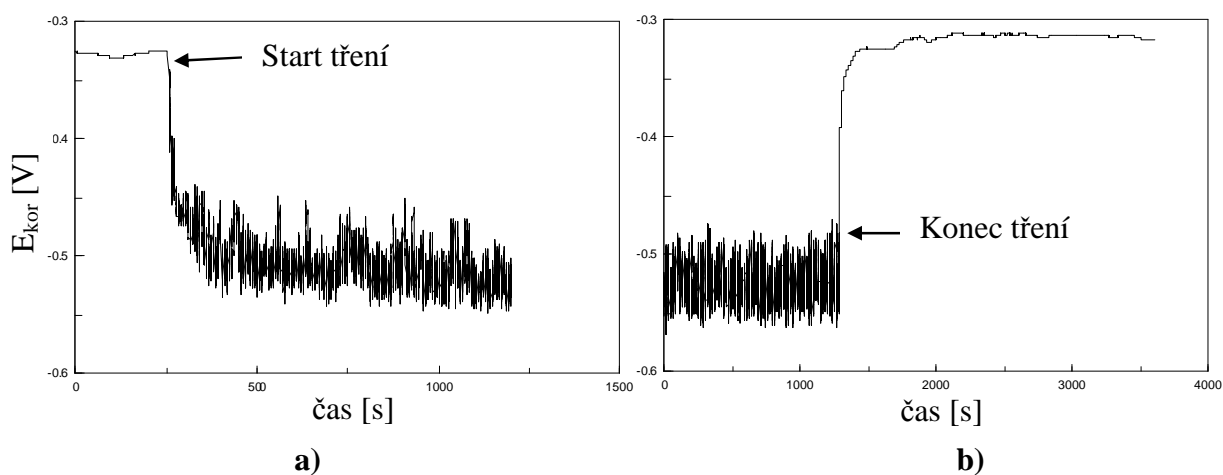
Před spuštěním tření byla podle bodu 1 předcházející kapitoly měřena elektrochemická impedance v pasivním stavu. Ze zjištěné hodnoty pro pět různých měření byla stanovena průměrná hodnota specifického polarizačního odporu materiálu v pasivním stavu $r_p^{pas} = 171579 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. Pro názorný příklad je na obr. 19 uveden průběh měření č.2. Použijeme – li rovnice (17), můžeme spočítat proudovou hustotu protékající vzorkem v pasivním stavu $i_p = 1,398 \cdot 10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.



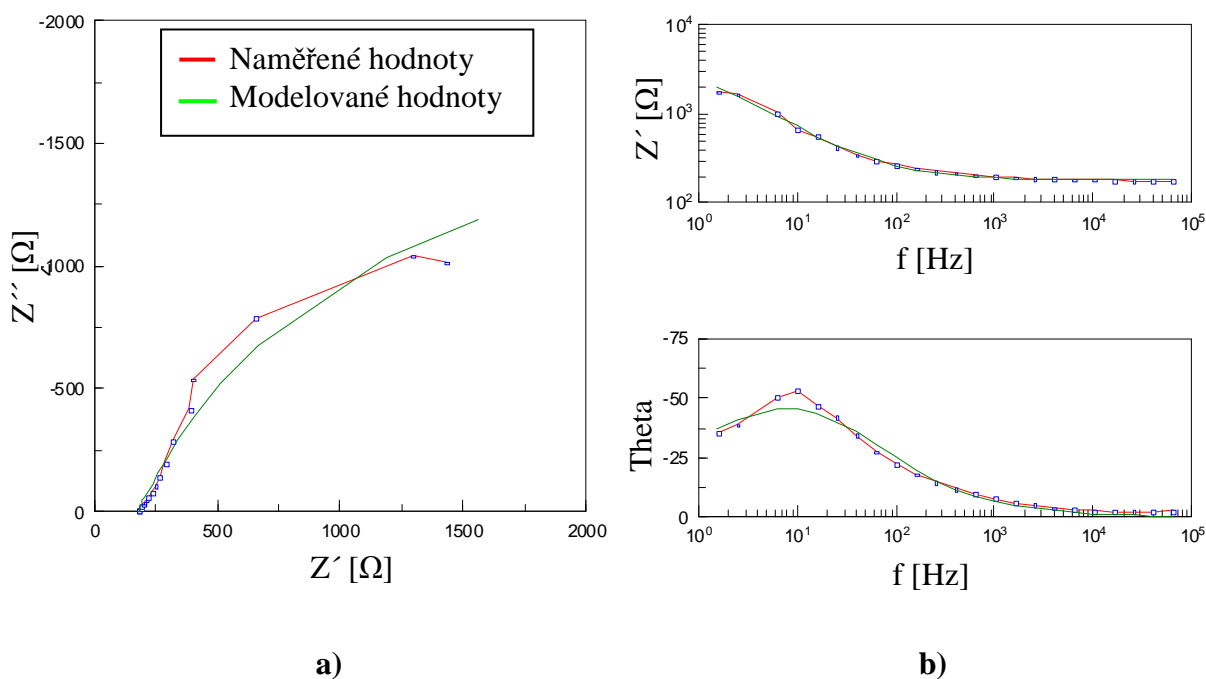
Obr. 19: Diagramy elektrochemické impedance před třením pro měření č. 2. a) Nyquistův diagram, b) Bodyho diagram.

3.2.5.3 Test se třením, $F_n = 2 \text{ N}$, 10000 otáček

Před začátkem tření se hodnota volného potenciálu pohybovala okolo hodnoty -0,33 V (obr. 20.a). Po spuštění tření hodnota maxima a minima volného potenciálu klesaly. Během tření se hodnoty stabilizovaly a kolísaly mezi -0,55 V a -0,48 V. Po ukončení tření volný potenciál se ustálil téměř ihned na hodnotě -0,32 V (obr. 20.b), což je výborná shoda s hodnotou pasivního materiálu před začátkem tření.

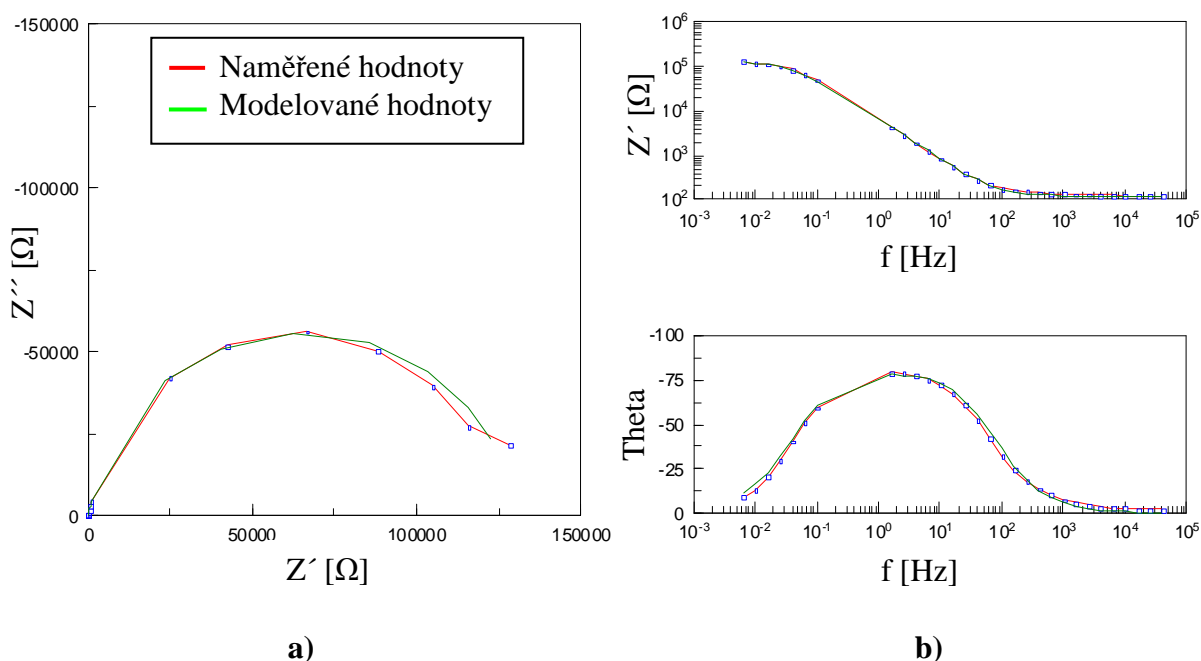


Obr. 20: Diagramy vývoje volného potenciálu s $F_n = 2 \text{ N}$, 10000 otáček. a) Vývoj před začátkem tření a během tření, b) vývoj během a po ukončení tření. Na vertikální ose je vynesena hodnota měřeného volného potenciálu E_{kor} [V], na horizontální ose je vynesěn čas [s].

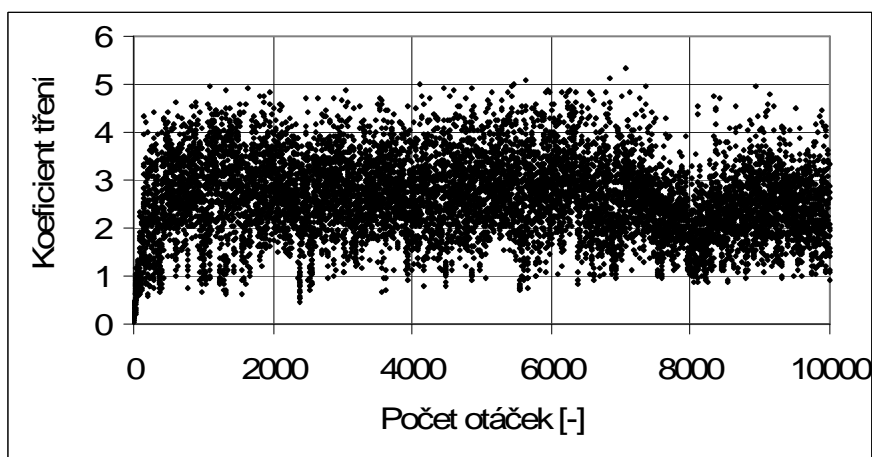


Obr. 21: a) Nyquistův diagram během tření, b) Bodeho diagram během tření.

Z Nyquistova diagramu elektrochemické impedance během tření (obr. 21.a) byla určena hodnota polarizačního odporu během tření $R_{ps} = 3801 \Omega$. Po tření byla hodnota specifického polarizačního odporu $r_p^3 = 102246 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ (obr. 22.a).



Obr. 22: a) Nyquistův diagram po tření, b) Bodyho diagram po tření.



Obr. 23: Vývoj koeficientu tření s $F_n = 2 \text{ N}$, 10000 otáček.

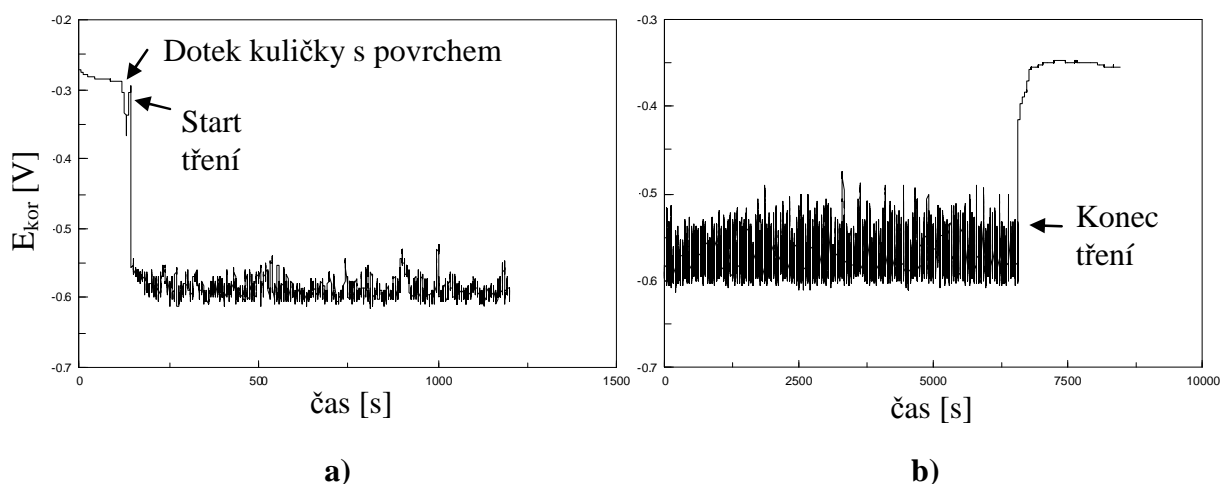
Hodnoty koeficientu tření μ oscilují mezi $\mu = 1 - 5$, přičemž průměrná hodnota je $\mu_{pr} = 2,61$ (obr. 23). Bylo určeno, že hodnota tangenciální síly F_t se pohybuje od 2 N do

10 N, přičemž průměrná hodnota tangenciální síly je $F_t = 5,27$ N. Dále bylo zjištěno, že úbytek objemu vlivem mechanického otěru je $V_{akt}^m = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$, z kuličky bylo mechanicky setřeno $V_{Al_2O_3} = 0,1 \%$.

Tab. 11: Tabulka naměřených a vypočtených hodnot u experimentu s $F_n = 2$ N, 10000 otáček.

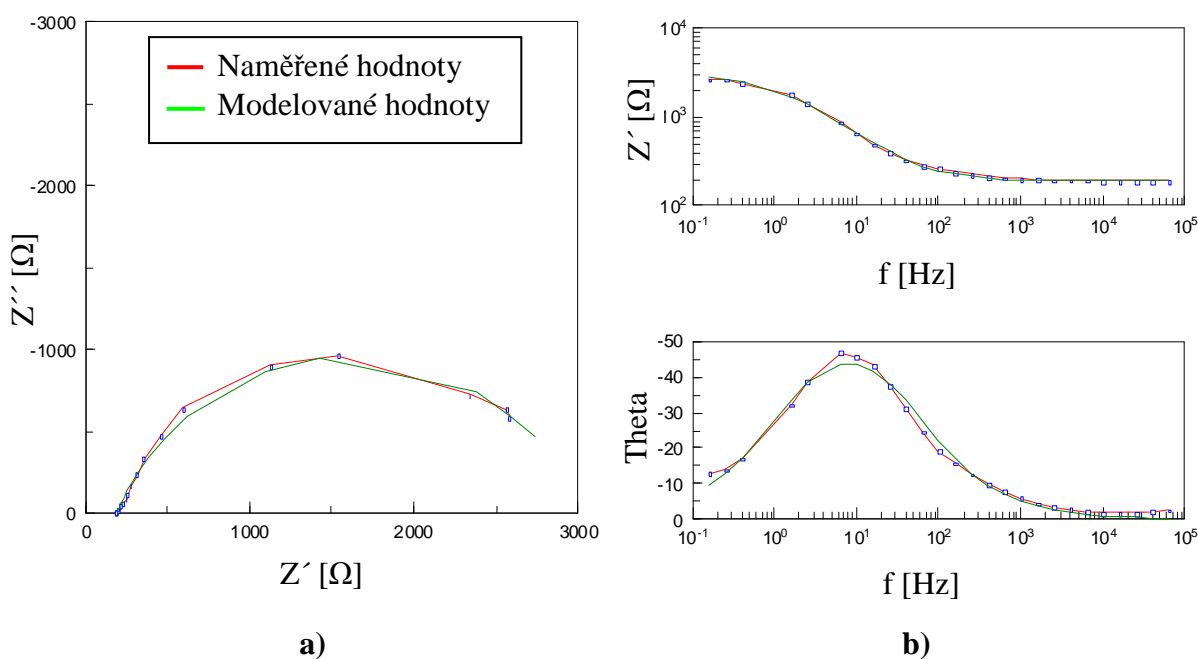
R_{ps}	Ω	3801
A_{akt}	cm^2	0,2674
R_{ps}^{pas}	Ω	331305
R_{ps}^{akt}	Ω	3845
r_{ps}^{akt}	$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	1028
i_{akt}	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	0,023
r_p^3	$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	102246
i_3	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$2,347 \cdot 10^{-4}$
μ_{pr}	-	2,61
V_{akt}^k	cm^3	$6,582 \cdot 10^{-4}$
V_{akt}^m	cm^3	$1,280 \cdot 10^{-4}$
$V_{tř}$	cm^3	$7,862 \cdot 10^{-4}$
E_{kor}^p	V	-0,33
$E_{kor}^{tř}$	V	-0,55 až -0,48
E_{kor}^3	V	-0,32

3.2.5.4 Test se třením, $F_n = 2 \text{ N}$, 20000 otáček



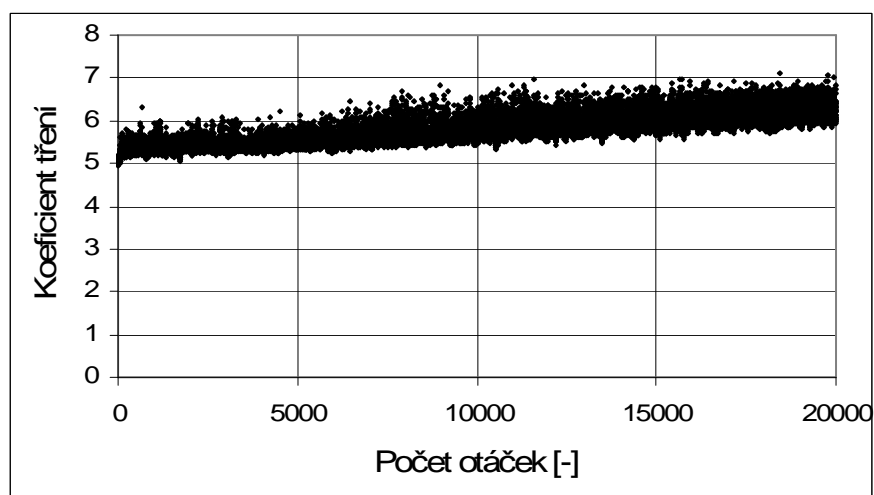
Obr. 24: Průběh měření volného potenciálu pro $F_n = 2 \text{ N}$, 20000 otáček. a) Vývoj před začátkem tření a během tření, b) vývoj během a po ukončení tření. Na vertikální ose je vynesena hodnota měřeného volného potenciálu E_{kor} [V], na horizontální ose je vynesěn čas [s].

Před třením byla hodnota volného potenciálu -0,29 V (obr. 24.a), během tření oscilovala od -0,60 do -0,49 V a po ukončení tření se potenciál stabilizoval na -0,36 V. Na obr. 24.b můžeme pozorovat, že na konci cyklu tření volný potenciál osciloval s daleko větší amplitudou než na počátku měření.



Obr. 25: Diagramy elektrochemické impedance během tření $F_n = 2 \text{ N}$, 20000 otáček. a) Nyquistův diagram, b) Bodyho diagram.

Z Nyquistova diagramu elektrochemické impedance během tření obr. 25.a byla určena hodnota polarizačního odporu $R_{ps} = 2646 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$.

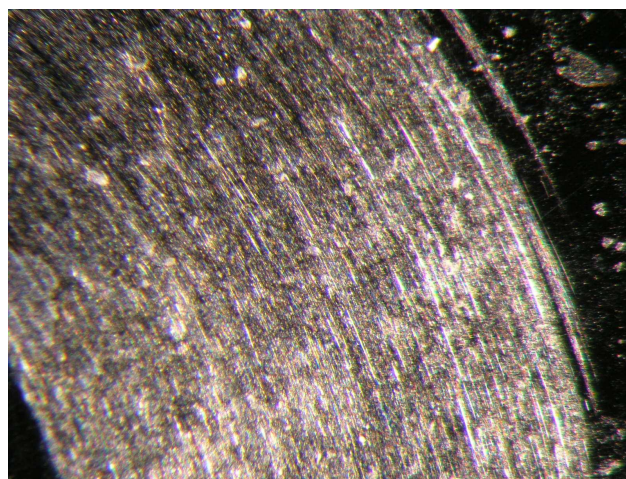


Obr. 26: Vývoj koeficientu tření s parametry $F_n = 2 \text{ N}$, 20000 otáček.

Koeficient tření (obr. 26) v průběhu experimentu mírně stoupal, jeho hodnoty jsou vyšší ale s menšími oscilacemi oproti měření se stejnou F_n ale s 10000 otáčkami. Průměrná hodnota činí $\mu_{pr} = 5,78$.



a)



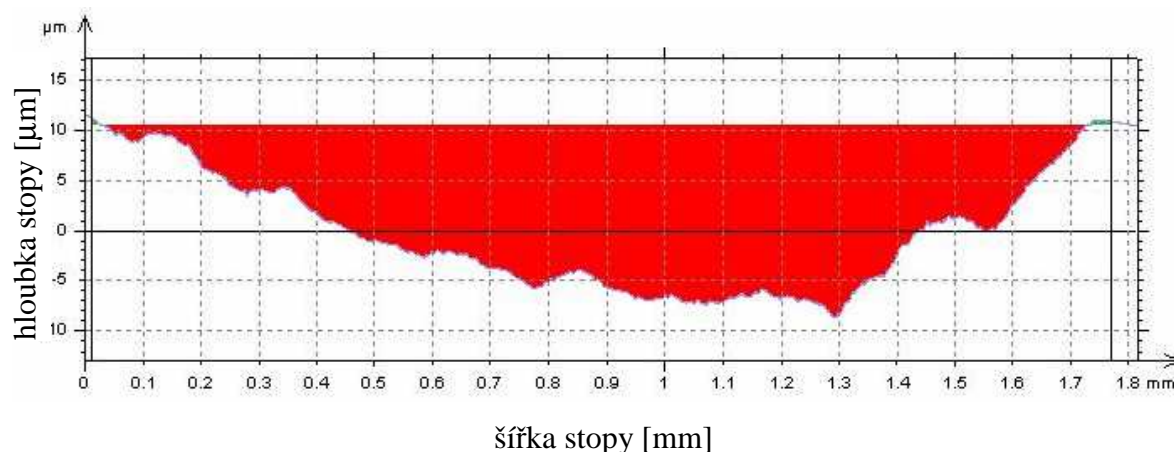
b)

Obr. 27: Snímek stopy tření s $F_n = 2 \text{ N}$, 20000 otáček: a) makrosnímek celého vzorku, b) detail stopy.

Z makrosnímku obr. 27.a je patrné, že tření neprobíhalo ideálně a nevzniklo ideální mezikruží. To může být způsobeno nedokonalým upevněním vzorku v držáku, neboť při každém průjezdu kuličky mírně nakláněl. Z profilometrického měření byl stanoven charakter stopy, jak je uvedeno na příčném profilu v obr. 28.

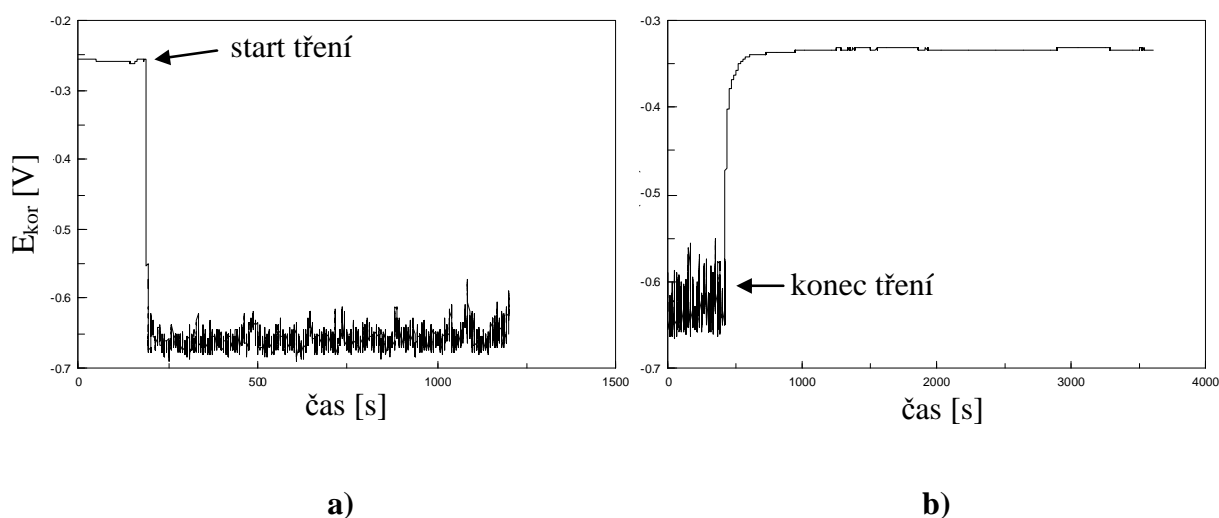
Tab. 12: Tabulka naměřených a vypočtených hodnot u experimentu s $F_n = 2 \text{ N}$, 20000 otáček.

R_{ps}	Ω	2646
A_{akt}	cm^2	0,1772
R_{ps}^{pas}	Ω	282157
R_{ps}^{akt}	Ω	2671
r_{ps}^{akt}	$\Omega.\text{cm}^{-2}$	473
i_{akt}	$\text{mA}.\text{cm}^{-2}$	0,050
r_p^3	$\Omega.\text{cm}^{-2}$	/
i_3	$\text{mA}.\text{cm}^{-2}$	/
μ_{pr}	-	5,78
V_{akt}^k	cm^3	$1,896 \cdot 10^{-3}$
V_{akt}^m	cm^3	$4,268 \cdot 10^{-3}$
$V_{tř}$	cm^3	$6,164 \cdot 10^{-3}$
E_{kor}^p	V	-0,29
$E_{kor}^{tř}$	V	-0,60 až -0,49
E_{kor}^3	V	-0,36



Obr.28: Příčný profil zobrazující hloubku a šířku stopy po provedeném experimentu s $F_n = 2 \text{ N}$, 20000 otáček.

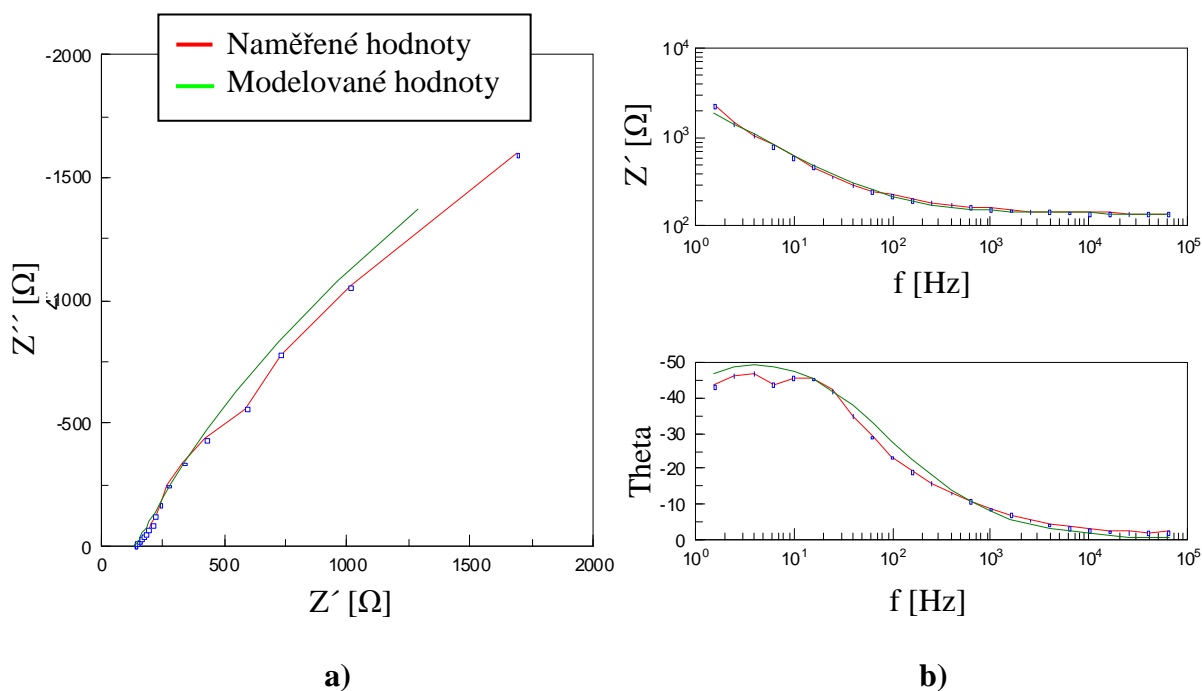
3.2.5.5 Test se třením, $F_n = 3 \text{ N}$, 10000 otáček, vz. č. 3



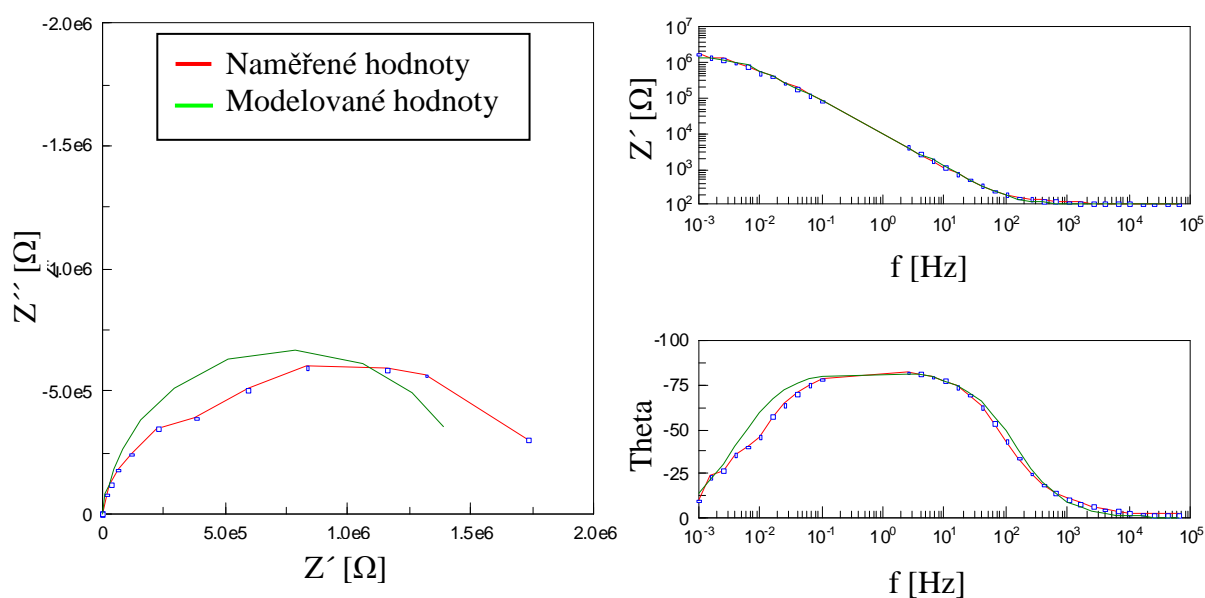
Obr.29: Průběh měření volného potenciálu u pokusu s $F_n = 3 \text{ N}$, 10000 otáček, vz. č.3. a) Vývoj před začátkem tření a během tření, b) vývoj během a po ukončení tření. Na vertikální ose je vynesena hodnota měřeného volného potenciálu E_{kor} [V], na horizontální ose je vynesena čas [s].

Před spuštěním tření se volný potenciál stabilizoval na potenciálu -0,26 V (obr. 29.a). Během tření tento potenciál kolísal mezi hodnotami -0,62 až -0,68 (obr. 29.a,b). Po ukončení tření se volný potenciál ustálil na hodnotě -0,33 V (obr. 29.b). Z Nyquistova diagramu

elektrochemické impedance během tření (obr. 30.a) byla určena hodnota polarizačního odporu během tření $R_{ps} = 7522 \Omega$.



Obr.30: Diagramy elektrochemické impedance během tření $F_n = 3$ N, 10000 otáček, vz. č. 3. a) Nyquistův diagram, b) Bodyho diagram.

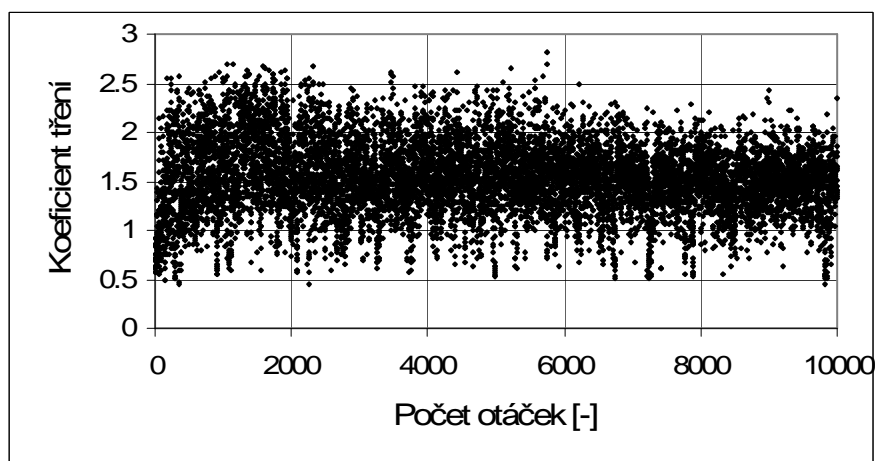


Obr. 31: Diagramy elektrochemické impedance po ukončení tření $F_n = 3$ N, 10000 otáček, vz. č. 3. a) Nyquistův diagram, b) Bodyho diagram.

Z Nyquistova diagramu elektrochemické impedance během tření (obr. 30.a) byla určena hodnota polarizačního odporu během tření $R_{ps} = 7522 \Omega$. Po ukončení tření byla z Nyquistova diagramu (obr. 31.a) určena hodnota specifického polarizačního odporu $r_p^3 = 1,201 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. Hodnoty koeficientu tření oscilují od 0,5 do 2,8 (obr. 32). Průměrná hodnota koeficientu tření byla $\mu_{pr} = 1,53$.

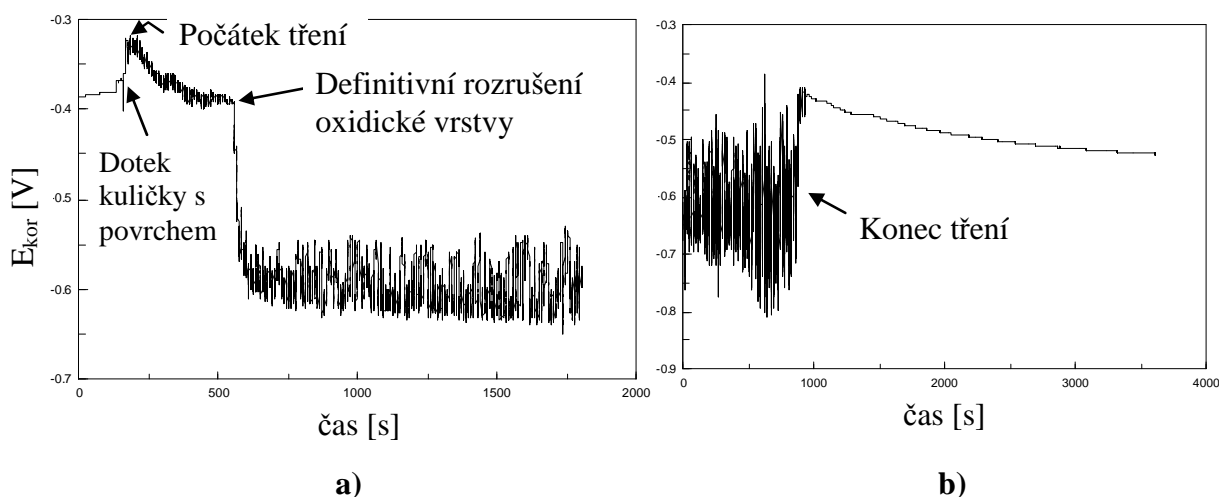
Tab. 13: Tabulka naměřených a vypočtených hodnot u experimentu s $F_n = 3 \text{ N}$, 10000 otáček, vzorek č.3

R_{ps}	Ω	7522
A_{akt}	cm^2	0,2674
R_{ps}^{pas}	Ω	331297
R_{ps}^{akt}	Ω	7696
r_{ps}^{akt}	$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	2058
i_{akt}	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	0,011
r_p^3	$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	$1,201 \cdot 10^6$
i_3	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$1,998 \cdot 10^{-5}$
μ_{pr}	-	1,53
V_{akt}^k	cm^3	$3,148 \cdot 10^{-4}$
V_{akt}^m	cm^3	$2,196 \cdot 10^{-4}$
$V_{tř}$	cm^3	$5,344 \cdot 10^{-4}$
E_{kor}^p	V	-0,26
$E_{kor}^{tř}$	V	-0,62 až -0,68
E_{kor}^3	V	-0,33



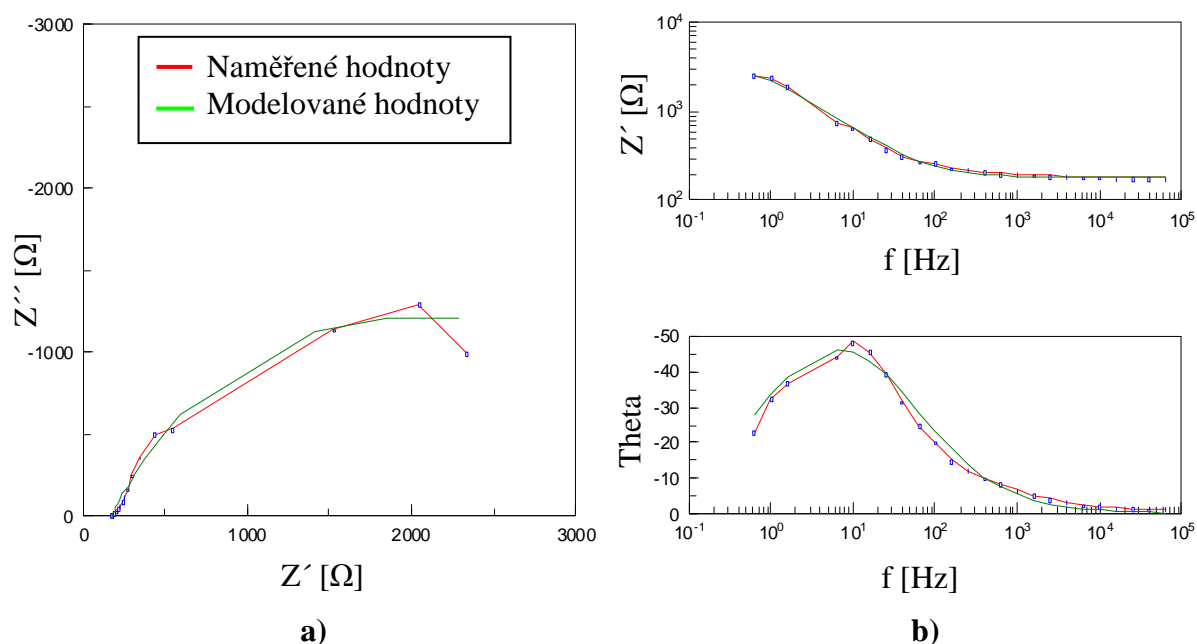
Obr. 32: Vývoj koeficientu tření s $F_n = 3 \text{ N}$, 10000 otáček, vzorek č.3.

3.2.5.6 Test se třením, $F_n = 3 \text{ N}$, 20000 otáček



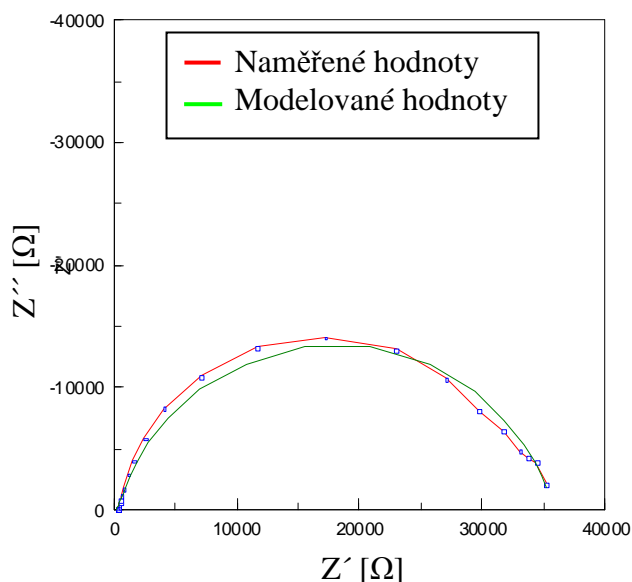
Obr. 33: Průběh měření volného potenciálu s $F_n = 3 \text{ N}$, 20000 otáček, vz. č.6. a) Před začátkem a v průběhu tření, b) v průběhu a po ukončení tření. Na vertikální ose je vynesena hodnota měřeného volného potenciálu E_{kor} [V], na horizontální ose je vynesena čas [s].

Před spuštěním tření se volný potenciál stabilizoval na potenciálu -0,38 V (obr. 33.a). Poté, co nastal dotek kuličky s povrchem, se volný potenciál zvýšil na hodnotu -0,33 V, přičemž následně bylo spuštěno tření. Během tohoto tření volný potenciál začal klesat a po 370 s od začátku tření se oxidická vrstva na povrchu chránící materiál definitivně rozrušila, takže volný potenciál dosáhl hodnoty -0,54 V. Během tření se hodnota volného potenciálu snižovala z -0,54 V na začátku třetího cyklu, až na -0,80 V na konci třetího cyklu (obr. 33.b). Po ukončení tření se volný potenciál ustálil na hodnotě -0,52 V.

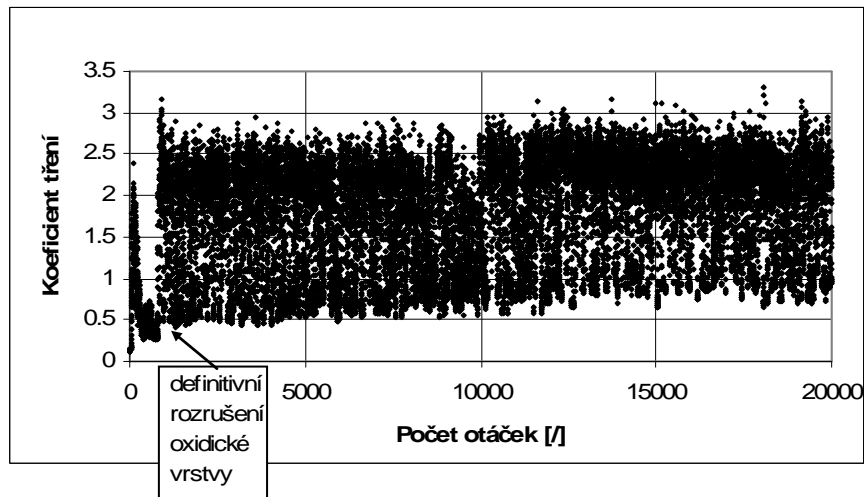


Obr. 34: Diagramy elektrochemické impedance během tření $F_n = 3$ N, 20000 otáček, vz. č. 6. a) Nyquistův diagram, b) Bodyho diagram.

Z Nyquistova diagramu elektrochemické impedance během tření (obr. 34.a) byla určena hodnota polarizačního odporu během tření $R_{ps} = 3734$ Ω. Z Nyquistova diagramu na obr. 35 byla určena hodnota specifického polarizačního odporu po ukončení tření $r_p^3 = 35\,516$ Ω.cm⁻².

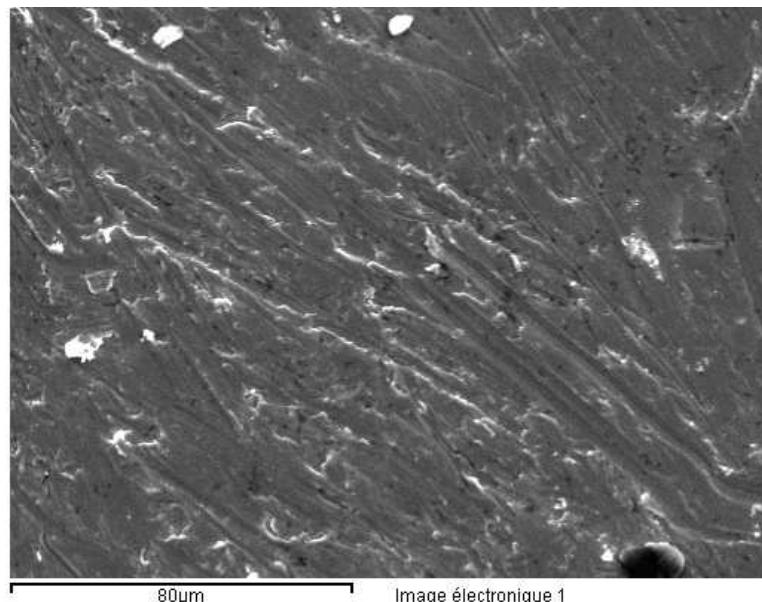


Obr. 35: Nyquistův diagram elektrochemické impedance po ukončení tření $F_n = 3$ N, 20000 otáček, vz. č. 6.



Obr. 36: Vývoj koeficientu tření s $F_n = 3 \text{ N}$, 20000 otáček, vz. č. 6

Hodnoty koeficientu tření jsou uvedeny na obr. 36. Oblast na počátku tření, kdy ještě nebyla rozrušena oxidická vrstva na povrchu dle obr. 33.a, odpovídá oblasti na obr. 36 s nízkou hodnotou koeficientu tření na začátku experimentu (mezi 0,28 až 0,75). Po 810 otáčkách byla oxidická vrstva definitivně rozrušena, koeficient tření se zvýšil na průměrnou hodnotu koeficientu tření byla $\mu_{pr} = 3,46$, což je průměrná hodnota srovnatelná s ostatními experimenty.

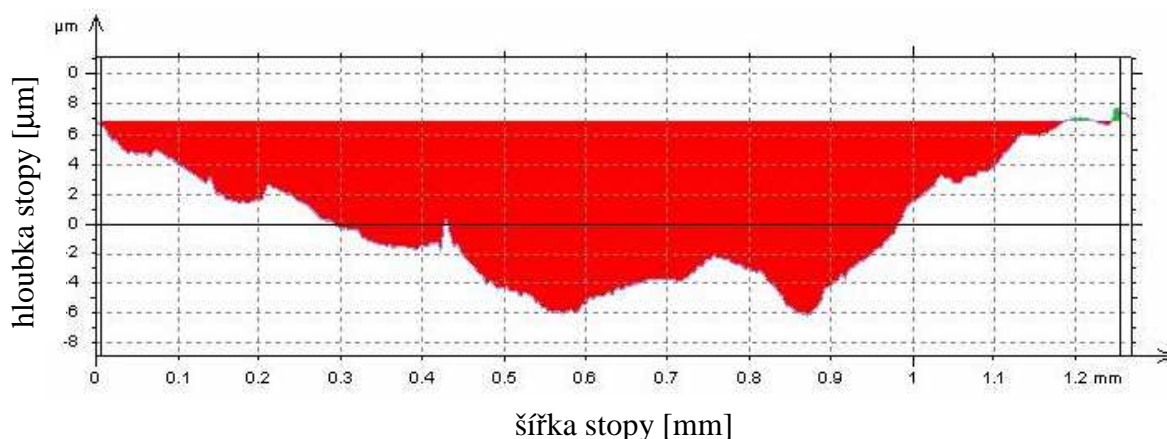


Obr. 37: Snímek SEM stopy tření.

Na obr. 37 je snímek stopy tření s $F_n = 3 \text{ N}$, 20000 otáček pořízený na elektronovém mikroskopu s urychlovacím napětím 20 kV a při zvětšení 750 x. Charakter stopy odpovídá záznamu z profilometrického měření na obr. 38.

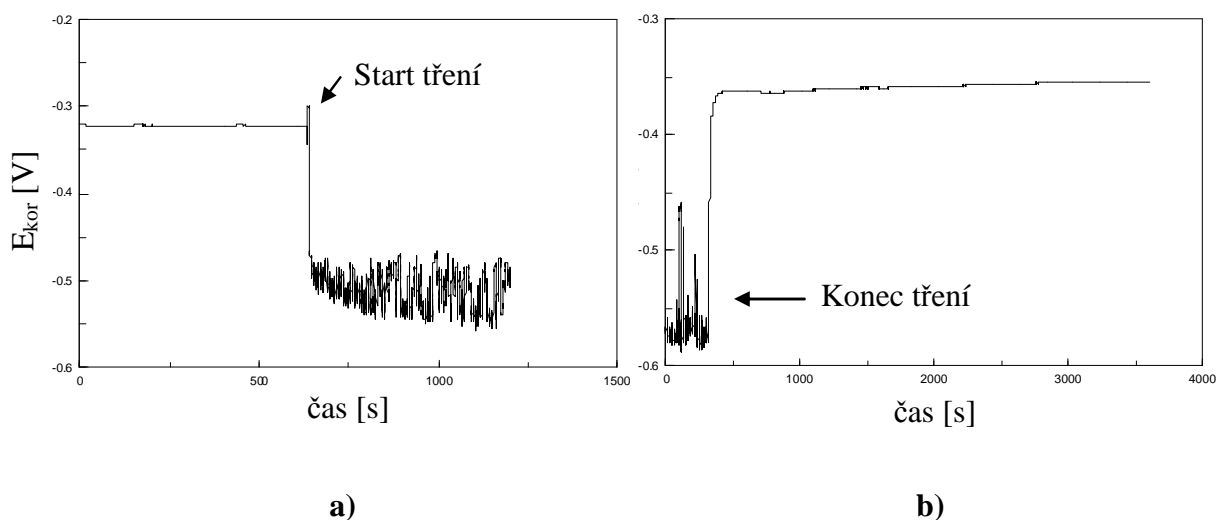
Tab. 14: Tabulka naměřených a vypočtených hodnot u experimentu s $F_n = 3 \text{ N}$, 20000 otáček, vzorek č.6.

R_{ps}	Ω	3734
A_{akt}	cm^2	0,2145
R_{ps}^{pas}	Ω	300593
R_{ps}^{akt}	Ω	3781
r_{ps}^{akt}	$\Omega.\text{cm}^{-2}$	811
i_{akt}	$\text{mA}.\text{cm}^{-2}$	0,029
r_p^3	$\Omega.\text{cm}^{-2}$	35 516
i_3	$\text{mA}.\text{cm}^{-2}$	$6,757 \cdot 10^{-4}$
μ_{pr}	-	3,46
V_{akt}^k	cm^3	$1,331 \cdot 10^{-3}$
V_{akt}^m	cm^3	$3,959 \cdot 10^{-4}$
$V_{tř}$	cm^3	$1,727 \cdot 10^{-3}$
E_{kor}^p	V	-0,38
$E_{kor}^{tř}$	V	-0,54 až -0,80
E_{kor}^3	V	-0,52



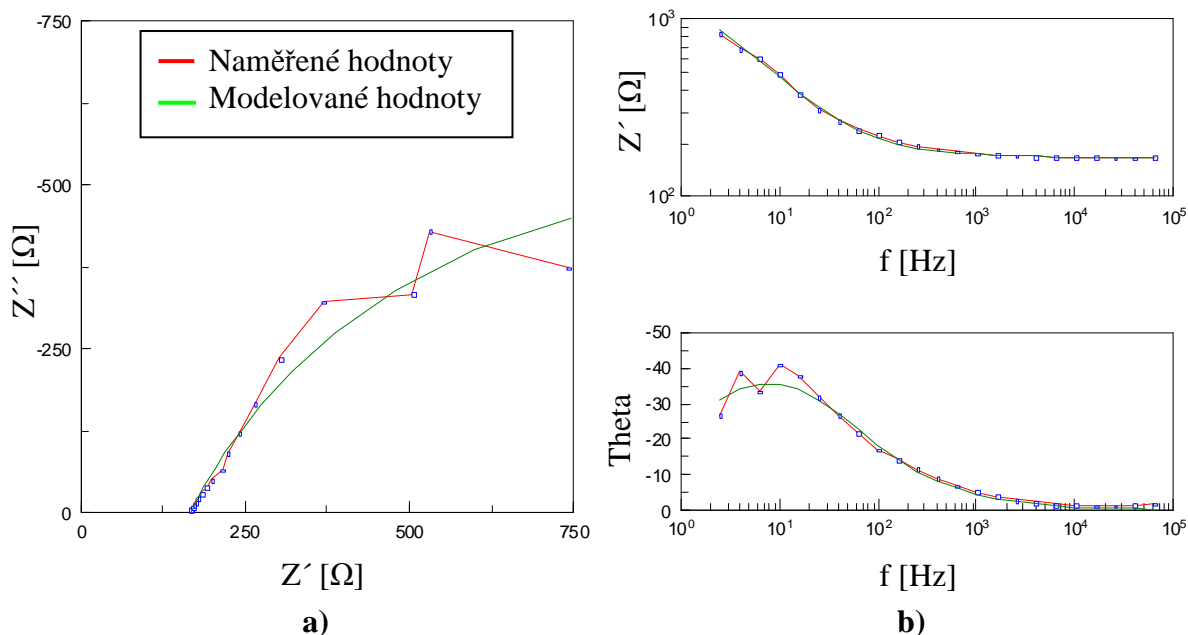
Obr. 38: Příčný profil zobrazující hloubku a šířku stopy po provedeném experimentu s $F_n = 3 \text{ N}$, 20000 otáček.

3.2.5.7 Test se třením, $F_n = 5 \text{ N}$, 10000 otáček



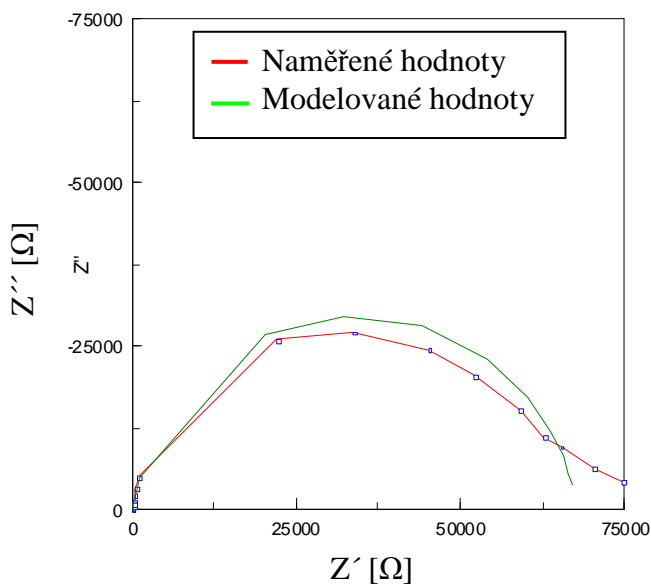
Obr. 39: Průběh měření volného potenciálu u pokusu s $F_n = 5 \text{ N}$, 10000 otáček. a) Vývoj před začátkem tření a během tření, b) vývoj během a po ukončení tření. Na vertikální ose je vynesena hodnota měřeného volného potenciálu E_{kor} [V], na horizontální ose je vynesena čas [s].

Před spuštěním tření se volný potenciál stabilizoval na hodnotě $-0,32 \text{ V}$ (obr. 39.a). Po 634 s od počátku měření se kulička dotkla povrchu a potenciál mírně stoupl. Následně bylo spuštěno tření, což se projevilo poklesem volného potenciálu na $-0,49 \text{ V}$. V průběhu tření hodnoty potenciálu kolísaly mezi $-0,58 \text{ V}$ až $-0,46 \text{ V}$ (obr. 39.a,b). Po ukončení tření se volný potenciál okamžitě se obnovil na $-0,36 \text{ V}$ (obr. 39.b).



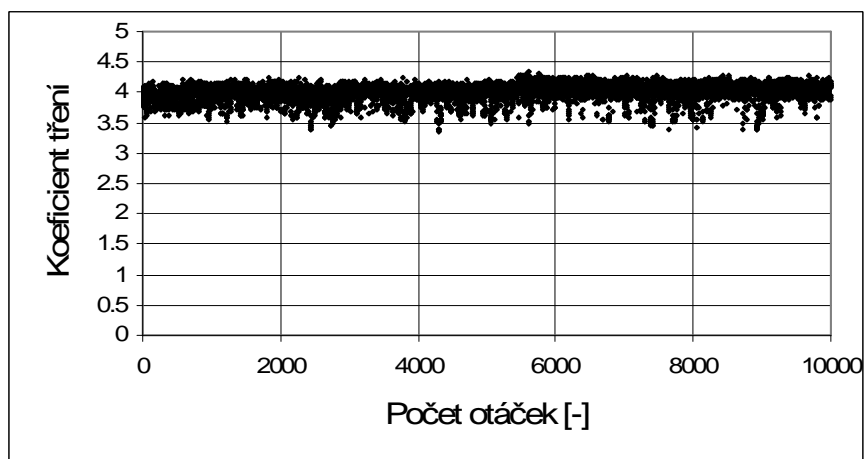
Obr.40: Diagramy elektrochemické impedance během tření $F_n = 5$ N, 10000 otáček. a) Nyquistův diagram, b) Bodyho diagram.

Z Nyquistova diagramu elektrochemické impedance během tření (obr. 40.a) byla určena hodnota polarizačního odporu během tření $R_{ps} = 1509$ Ω. Z Nyquistova diagramu na obr. 41, byla určena hodnota polarizačního odporu po ukončení tření $r_p^3 = 53076$ Ω.cm⁻².



Obr. 41: Nyquistův diagram elektrochemické impedance po ukončení tření $F_n = 5$ N, 10000 otáček.

Koeficient tření nabýval průměrné hodnoty $\mu_{pr} = 3,99$ a ve srovnání s předchozími experimenty nevykazoval příliš velké oscilace, jak je vidět na obr. 42.



Obr.42: Vývoj koeficientu tření s $F_n = 5$ N, 10000 otáček, vzorek č.6.

Tab. 15: Tabulka naměřených a vypočtených hodnot u experimentu s $F_n = 5$ N, 10000 otáček, vzorek č.6.

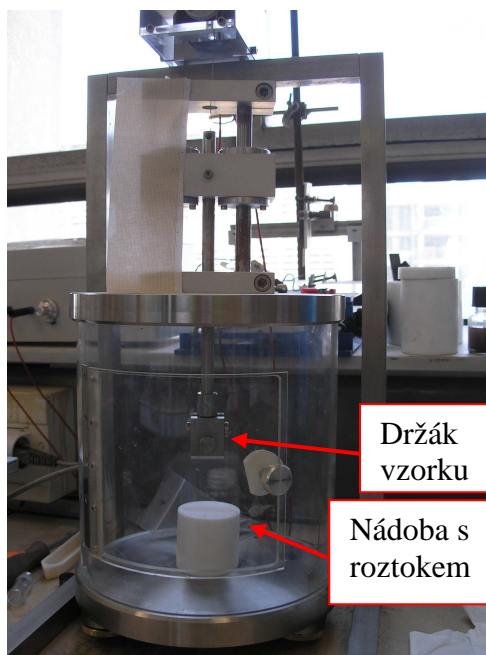
R_{ps}	Ω	1509
A_{akt}	cm^2	0,4335
R_{ps}^{pas}	Ω	487717
R_{ps}^{akt}	Ω	1513
r_{ps}^{akt}	$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	656
i_{akt}	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	0,036
r_p^3	$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	53076
i_3	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$4,521 \cdot 10^{-4}$
μ_{pr}	-	3,99
V_{akt}^k	cm^3	$1,670 \cdot 10^{-3}$
V_{akt}^m	cm^3	$5,440 \cdot 10^{-3}$
$V_{tř}$	cm^3	$7,110 \cdot 10^{-3}$
E_{kor}^p	V	-0,32
$E_{kor}^{tř}$	V	-0,58 až -0,46
E_{kor}^3	V	-0,35

Tab. 16: Tabulka shrnující nejdůležitější naměřené parametry při měření impedančních spekter tribologických experimentů:

F_n	Počet otáček	Vzorek číslo	r_{ps}^{akt}	i_{akt}	r_p^3	i_3	μ_{pr}	V_{akt}^k	V_{akt}^m
N	-	-	$\Omega.cm^{-2}$	$mA.cm^{-2}$	$\Omega.cm^{-2}$	$mA.cm^{-2}$	-	cm^3	cm^3
2	10000	6	1028	0,023	102246	$2,347 \cdot 10^{-4}$	2,61	$6,582 \cdot 10^{-4}$	$1,280 \cdot 10^{-4}$
2	20000	6	473	0,050	/	/	5,78	$1,896 \cdot 10^{-3}$	$4,268 \cdot 10^{-3}$
3	10000	3	2058	0,011	1201000	$1,998 \cdot 10^{-5}$	1,53	$3,148 \cdot 10^{-4}$	$2,196 \cdot 10^{-4}$
3	20000	6	811	0,029	35516	$6,757 \cdot 10^{-4}$	3,46	$1,331 \cdot 10^{-3}$	$3,959 \cdot 10^{-4}$
5	10000	6	656	0,036	53076	$4,521 \cdot 10^{-4}$	3,99	$1,670 \cdot 10^{-3}$	$5,440 \cdot 10^{-3}$

3.3 Příprava povlaků

Příprava povlaků na zubní drátky s účelem zlepšení korozních a tribokorozních vlastností se prováděla metodou sol – gel, kdy se nejdříve připravil roztok povlaku o daném složení, následně se do tohoto roztoku vzorky ponořovaly zubní drátky AISI 304 VAR, TMA a NiTi. Pomocí zařízení na obr. 43 umístěné na ECL v Lyonu bylo možné provádět ponořování a vytahování vzorku do roztoku s konstantní rychlostí. U všech experimentů byla použita stejná rychlost, a to $2,85 \text{ mm.s}^{-1}$.



Obr. 43: Zařízení pro provádění dip – coatingu.

Následně se vytažený vzorek nechal sušit, a to buď jednoduše na vzduchu při pokojové teplotě nebo v peci při zvýšené teplotě.

Byly připraveny tyto roztoky alkosolů:

- 1) 50 % PMMA + 50 % TEOS [37]
- 2) 42 % GPTMS + 58 % TEOS [38]
- 3) GPTMS + TEOS + Ludox [39]
- 4) TiO_2 [40]
- 5) GPTMS + TiO_2 [41]

- 6) 90 % TEOS + 10 % MPS [42]
 (MPS = 3 – methacryloxypropyltrimethoxysilan)
 7) 80 % TEOS + 20 % MPS [43]

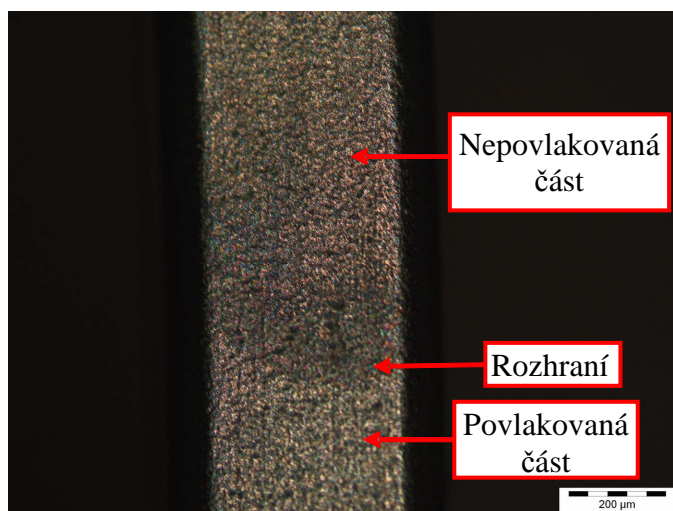
3.3.1 Povlak 50 % PMMA + 50 % TEOS

V první etapě se v kádince smíchalo dle tab. 17 0,5 g PMMA a 500 ml THF a nechalo se 20 minut míchat při pokojové teplotě.

Tab. 17: Chemikálie pro přípravu 50 % PMMA + 50 % TEOS.

Zkratka	Název	Chemický vzorec	Množství
PMMA	Polymetyl metakrylát	$(C_5O_2H_8)_n$	0,5 g
THF	Tetrahydrofuran	C_4H_8O	500 ml
TEOS	Tetraethyl orthosilikát	$Si(OC_2H_5)_4$	0,54 ml
EtOH	Ethanol	C_2H_5OH	20 ml
		$H_2O + HCl$	$(2,2 \text{ ml } H_2O + HCl) \rightarrow pH = 1$

Do další kádinky bylo přidáno 500 ml THF, 20 ml TEOS a okyselená voda, nechalo se 20 minut míchat při pokojové teplotě. Následně byly oba roztoky smíchány a míchány při pokojové teplotě po dobu 48 hodin. Po provedení dip – coatingu se vzorek nechal sušit 24 hodin při pokojové teplotě.



Obr. 44: Povlakovaný drát z NiTi v roztoku 50 % PMMA + 50 % TEOS.

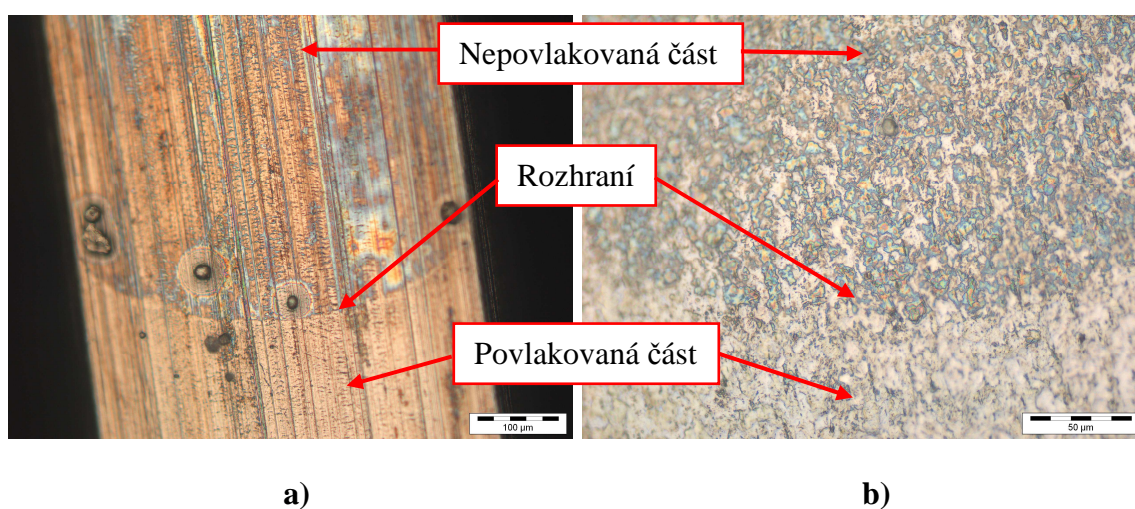
Na drátu z NiTi (obr. 44) bylo pozorováno rozhraní mezi ponořenou částí drátku a neponořenou částí drátku. Podobnou adhezi vyvolal tento film také na drátku z TMA.

3.3.2 Povlak 42 % GPTMS + 58 % TEOS

Tab. 18: Chemikálie pro přípravu roztoku 42 % GPTMS + 58 % TEOS.

Zkratka	Název	Chemický vzorec	Množství
GPTMS	3- glycidopropyl trimethoxysilan	$\text{CH}_2\text{OCH}-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	20 ml
TEOS	Tetraethyl orthosilikát	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	27 ml
EtOH	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	87 ml
		$\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	(2,5 ml $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$) → pH = 1,5

Všechny sloučeniny z tab. 18 jsme smíchali v kádince dohromady a míchali po dobu 2 hodin. Poté jsme s takto připraveným solem provedli dip – coating a následně se tyto drátky nechali sušit po dobu 1 hodiny při teplotě okolí, následně se daly do pece s teplotou 200 °C na dobu 2 hodin s účelem vytvrzení.



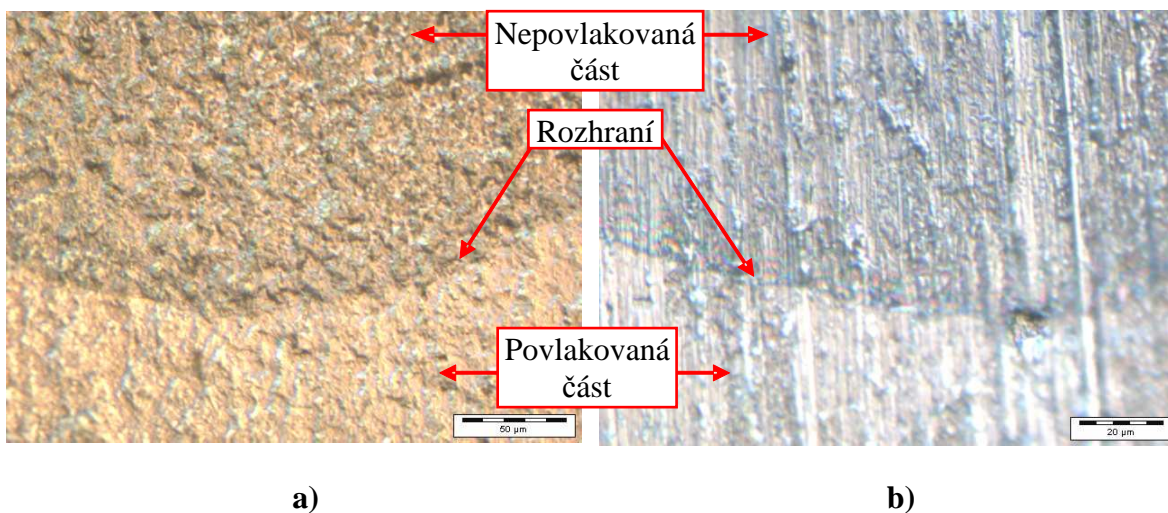
Obr. 45: Povlakované drátky v roztoku 42 % GPTMS + 58 % TEOS. a) ocel AISI 304 VAR, b) NiTi.

Tento roztok přilnul na drátčích docela dobře (obr. 45.a,b). Následně jsme stejným způsobem připravili roztok o složení 20 % GPTMS a 80 % TEOS a provedli dip – coating, ovšem tento roztok na drátkách nepřilnul vůbec (pozorováno světelným mikroskopem).

3.3.3 Povlak GPTMS + TEOS + Ludox

Tab. 19: Sloučeniny pro přípravu povlaku GPTMS + TEOS + Ludox.

Zkratka	Název	Chemický vzorec	Množství
GPTMS	3– glycidopropyl trimethoxysilan	$\text{CH}_2\text{OCH}-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	11 ml
TEOS	Tetraethyl orthosilikát	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	17,1 ml
EtOH	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	30 ml
	Ludox AS – 40	SiO_2	4,5 ml
		H_2O	9 ml
		HCl	0,8 ml



Obr. 46: Povlakované dráty v roztoku GPTMS + TEOS + LUDOX. a) NiTi, b) TMA.

Nejprve bylo do první kádinky přidáno 11 ml GPTMS, 5 ml H_2O a 0,4 ml HCl s cílem podrobit hydrolyze GPTMS (tab. 19). Taktéž byl podroben hydrolyze odděleně roztok TEOS, který byl připraven z 17,1 ml TEOS, 4 ml H_2O a 0,4 ml HCl . Oba dva roztoky byly odděleně

míchány po dobu 1 hodiny, následně se oba roztoky slily a výsledný základní roztok se nechal míchat 24 hodin při pokojové teplotě. Do základního roztoku jsme přidali 4,5 ml Ludox AS – 40 (koloidní částice SiO_2 v H_2O), který byl okyselen pomocí HCl na $\text{pH} = 3$. Po provedení dip – coatingu se drátky sušily 1 hodinu při pokojové teplotě a 2 hodiny v peci při teplotě $120\text{ }^\circ\text{C}$.

Z pozorování optickou mikroskopií vyplínulo zřetelné rozhraní mezi povlakovanou a nepovlakovanou částí drátu. Na povlakované části drátu nebyly nalezeny žádné trhliny ani žádné vady (obr. 46).

3.3.4 Povlak s částicemi TiO_2

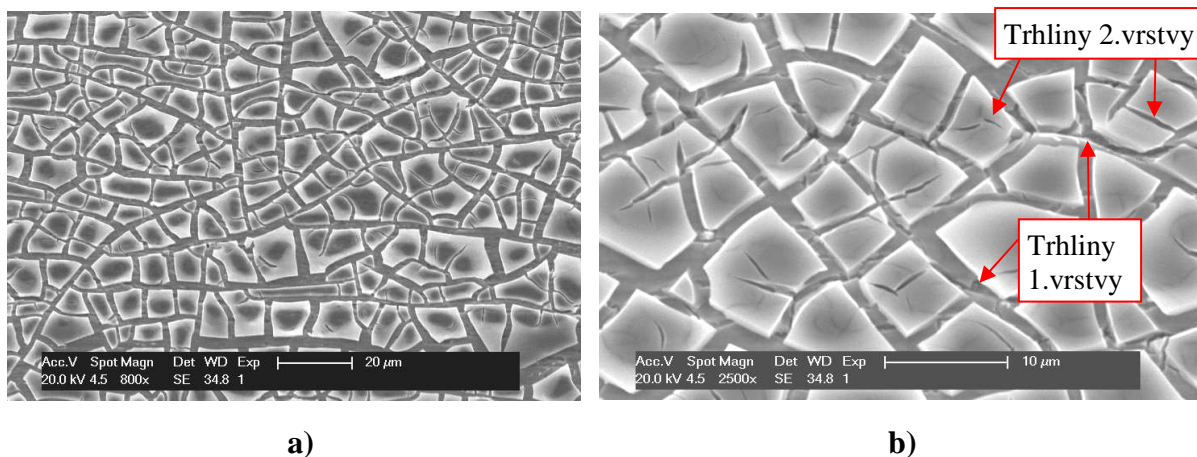
Tab. 20: Sloučeniny pro přípravu povlaku s částicemi TiO_2 .

Název	Chemický vzorec	Množství
Isopropoxid titanu	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	8 ml
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	4 ml
Kyselina octová	CH_3COOH	0,82 ml
Metanol	CH_3OH	6 ml

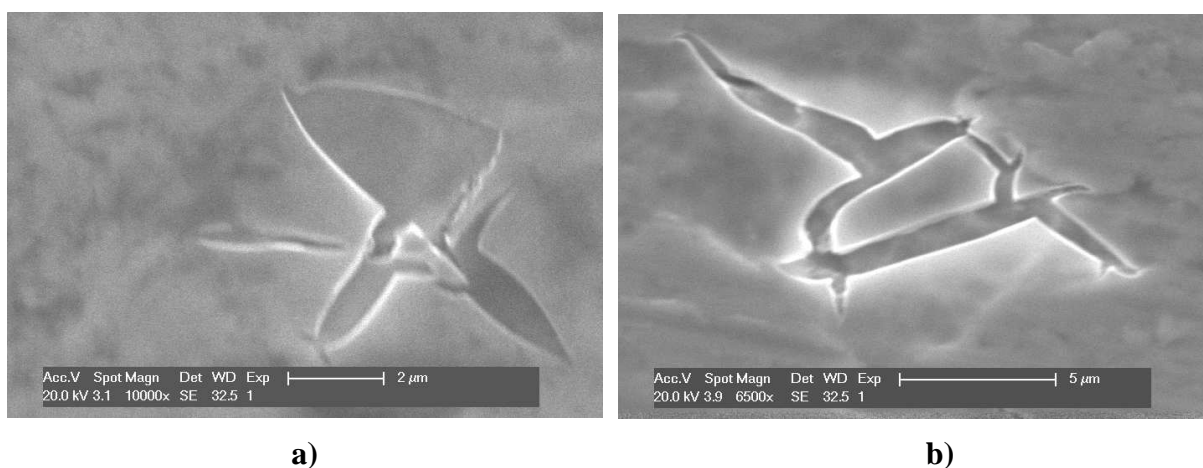
Postup přípravy:

1. Do kádinky byl nalit isopropoxid titanu.
2. Za stálého míchání byl přidán kapka po kapce isopropanol.
3. Nechali jsme 10 minut míchat.
4. Byla přidána kyselina octová, kapka po kapce.
5. Nechali jsme 10 minut míchat.
6. Byl přidán metanol.
7. Nechali jsme 2 hodiny míchat.

S takto připraveným roztokem jsme prováděli dip – coating. Po každém povlakování byl vzorek vložen na 30 minut do pece, kde při teplotě $120\text{ }^\circ\text{C}$ docházelo k vysušení a odpaření rozpouštědel.



Obr. 47: Povlak na TMA. a) velké trhliny blízko rozhraní povlakovaná / nepovlakovaná část drátu, b) trhliny v první a ve druhé vrstvě v povlaku na TMA.



Obr. 48: Menší trhlina dále od okraje v povlaku na a) TMA, b) NiTi.

Z pozorování pomocí SEM byly v blízkosti rozhraní povlakovaná / nepovlakovaná část drátu (obr. 47.a) nalezeny velké trhliny a povlak se jevil zcela popraskaný. Na prvním povlaku na TMA byla nanesená další vrstva, která však byla rovněž popraskaná (obr. 47.b).

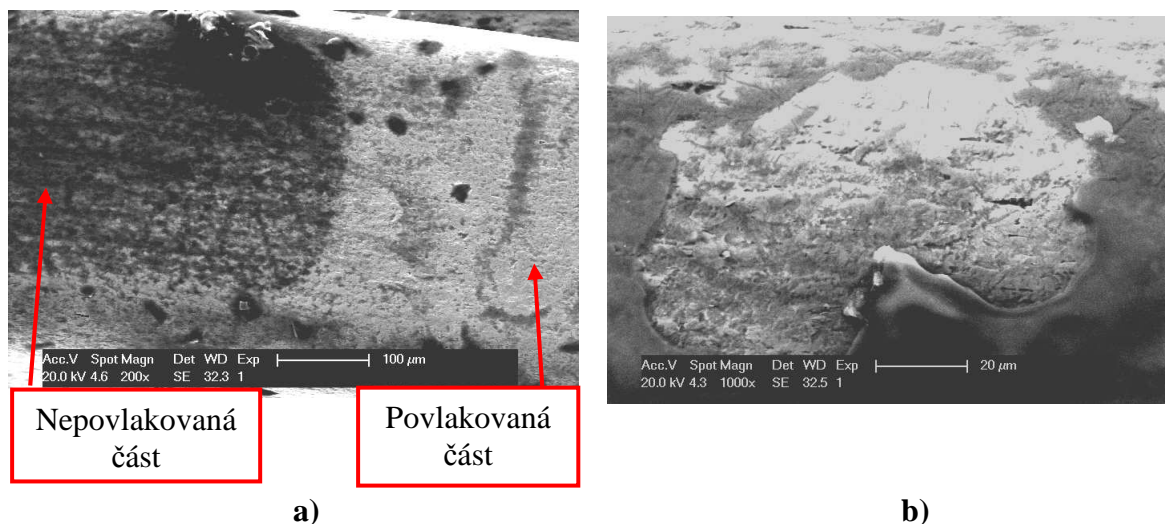
Dále od rozhraní se povlak jevil kompaktně a byly na něm pozorovány pouze menší trhliny a s daleko menší četností (obr. 48.a), než jak tomu bylo v případě obr. 47.a. V případě povlakování NiTi došlo rovněž k popraskání vrstvy a byly pozorovány velmi jemné trhliny s velikostí v průměru okolo 2 µm (obr. 48.b).

3.3.5 Povlak GPTMS s částicemi TiO₂

Tab. 21: Chemikálie pro přípravu prvního alkosolu.

Zkratka	Název	Chemický vzorec	Množství
GPTMS	3-glycidopropyl trimethoxysilan	CH ₂ OCH- CH ₂ O(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	11 ml
	Isopropanol	C ₃ H ₈ O	11 ml
		H ₂ O + HNO ₃	(1 ml H ₂ O + HNO ₃) → pH = 0,5

Nejdříve byl připraven první alkosol dle tab.21, kdy bylo do kádinky přidáno 11 ml GPTMS, 11 ml isopropanolu a 1 ml okyselené vody a roztok se nechal 1 hodinu míchat při pokojové teplotě. Do tohoto alkosolu byl přidán roztok č.2 s částicemi TiO₂ z kapitoly 3.3.4. v množství 11,5 ml. Vzniklý roztok se nechal hodinu míchat a následně 24 hodin v klidu ustát. Po provedení dip – coatingu se vzorky daly do pece s teplotou 200 °C na dobu 30 minut.



Obr. 49: Drát NiTi: a) rozhraní nepovlakovaná / povlakovaná část drátu, b) trhlina na povlaku.

Při pozorování na světelném mikroskopu tento povlak vykazoval dobrou přilnavost. Při pozorování na elektronovém mikroskopu, bylo velice obtížné zaostřit povlakovanou část drátu (obr. 49.a,b), což naznačuje na dobrou adhezi a na vytvoření kompaktního povlaku. Sice se vyskytlo několik trhlin na povlaku (obr. 49.b), ale těchto trhlin nebylo na vzorcích příliš.

4. Diskuze výsledků, závěry

Materiály, na kterých byly prováděny v předcházejících kapitolách korozní a tribologické zkoušky, tedy AISI 304 VAR, AKV Extra S, slitiny TMA a NiTi jsou používány v ortodontických aplikacích, což představuje značně korozní prostředí, a proto získané výsledky mají relativně velký význam.

Z výsledků cyklického potenciodynamického polarizačního testu ve Fusayamově roztoku na všech typech materiálů ve formě drátků umělých slin vyplynulo, že nejhorší korozní vlastnosti vykazovala ocel AKV Extra S s průrazovým potenciálem 151 mV. Nejlépe dopadla slitina TMA, která se ani při aplikaci 4000 mV nedostala do aktivního stavu. Slitina NiTi měla nejlepší repasivační schopnosti.

Tribologické vlastnosti se zkoušely výhradně na válcovém vzorku slitiny NiTi o složení 58,35 hm.% Ni a 41,65 hm.% Ti, které odpovídalo drátkům používaným v ortodoncii. Tření probíhalo s normálovou silou $F_n = 3$ N při hodnotě aplikovaného potenciálu +0,4 V, +0,8 V, +1,2V a +1,6 V. Při testu s potenciálem +0,8 V a +1,2 V se proudová hustota zvýšila o 2 řády oproti měření bez tření, to znamená, že jakýkoliv příspěvek mechanického působení na povrch ortodontických aplikací snižuje výrazně jejich korozní vlastnosti (obr. 15). Při potenciálu +1,6 V již nevyplynul žádný rozdíl v proudové hustotě před, během a po tření, z čehož lze usuzovat, že byl překročen průrazový potenciál a na celém povrchu vzorku se již nevyskytovala ochranná oxidická vrstva. Úbytek objemu materiálu vlivem mechanického otěru byl při všech čtyřech aplikovaných potenciálech přibližně stejný a pohyboval se okolo $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$. Z toho vyplývá, že různě dlouhé časy anodické polarizace před třením (1 min pro +0,8 V a 19,5 min pro +1,2 V) neměly výrazný vliv na ochranné vlastnosti oxidické vrstvy, protože oxidická vrstva byla zlikvidována velmi rychle mechanickým třením. Souhrnné výsledky k tomuto testu jsou uvedeny v tab. 8.

Potenciodynamický polarizační test probíhal jednak bez tření a jednak s různě velkou normálovou silou, tedy s $F_n = 1, 2$ a 3 N. Polarizace během tření probíhala od hodnoty -1,7 V do +1,7 V (a zpátky), s krokem $4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Pokud nebylo zavedeno tření, byly hodnoty průrazového potenciálu vyšší než při tření, což dokazuje, že při současném působení prostředí a mechanického vlivu na povrch se výrazně snižují korozní odolnost materiálu. Hodnota

průrazového potenciálu bez tření byla 1,03 V, zatímco při testu s třením s $F_n = 1$ N se jeho hodnota snížila na 0,41 V (obr. 18) a proudová hustota se zdvojnásobila. Při testu s $F_n = 2$ N jsou na křivce patrné dva výrazné oblouky, což indikuje možné strukturní změny v oxidické vrstvě, které však dále nebyly sledovány. Obdobný jev byl rovněž pozorován na křivce s $F_n = 1$ N (obr. 18). Při normálové síle $F_n = 3$ N vykazoval graf silné oscilace, bez zřetelné hodnoty průrazového potenciálu, což vhodně doplňuje a potvrzuje výše měřené a stanovené tribologické vlastnosti.

Elektrochemická impedance umožnila v rozsahu frekvencí 63000 Hz až 0,001 Hz před začátkem tření (pasivní stav), během samotného tření a po ukončení tření stanovit repasivační schopnosti daného vzorku. Jako typické impedanční spektrum vzorku NiTi před začátkem tření, tedy kdy byl materiál v pasivním stavu, byl uveden záznam měření na obr. 19, kdy hodnota specifického polarizačního odporu dosáhla $r_p^{pas} = 171579 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. Během tření hodnota specifického polarizačního odporu klesla o tři řády (tab. 16), což odpovídá poklesu korozní odolnosti vlivem odstranění ochranné oxidické vrstvy při tření. Zatím se nepodařilo uspokojivě vysvětlit, proč došlo ke zvýšení tohoto odporu u vzorku, který byl odebrán ze stejného odlitku, jako vzorek č.6. Je však možné, že vlivem segregací při tuhnutí mohlo dojít ke vzniku nehomogenit ve složení podél odlitku. Lepší ušlechtilost vzorku č. 3 se sice projevila ve velikosti úbytku objemu materiálu vlivem čistě koroze, kdy tento objem byl menší než u vzorku č. 6, ovšem ze srovnání úbytků materiálů vlivem čistě mechanického otěru vyplývá, že ani tato schopnost repasivace výrazně neovlivní rychlost koroze při tření. Při dvojnásobném zvýšení normálové síly (z 2 N na 5 N) byl úbytek vlivem čistě mechanického otěru stejný již při polovičním počtu otáček (10000 ot.) tab. 16.

Povlaky připravené metodou sol – gel na komerčních drátkách byly připravovány s cílem zlepšení korozních a tribologických vlastností ortodontických slitin. Povlaky o složení 90 % TEOS + 10 % MPS a 80 % TEOS + 20 % MPS nebyly po pozorování optickým mikroskopem na drátech vůbec patrné. U povlaku o složení 50 % PMMA + 50 % TEOS již byl pozorován zřetelný rozdíl na optickém mikroskopu mezi povlakovanou a nepovlakovanou částí. Po nahrazení PMMA za GPTMS a přípravě povlaku o složení 42 % GPTMS + 58 % TEOS byl jasně patrný rozdíl oproti povlaku s PMMA. Z optického mikroskopu se dalo usuzovat na daleko lepší adhezi tohoto povlaku na drátkách (obr. 45) než s povlakem 50 % PMMA + 50 % TEOS (obr. 44). Po přidání koloidních částic

SiO_2 k GPTMS a TEOSu se povlak jevil podobně jako bez těchto koloidních částic (obr. 46). Bohužel tyto drátky nebyly pozorovány elektronovým mikroskopem, tudíž o adhezi, kompaktnosti a tloušťce těchto dvou povlaků můžeme vést pouze hrubé dohady. Na obr. 47.a je zobrazena jedna vrstva povlak připraveného z isopropoxidu titanu. Tento povlak byl u rozhraní povlakovaná / nepovlakovaná část silně popraskán. Po nanesení další vrstvy byla tato další vrstva taktéž popraskaná. Dále od rozhraní povlakovaná / nepovlakovaná část již povlak nebyl tak výrazně popraskán, byly na něm místy trhliny o velikosti přibližně 2 μm , jak je dokumentováno na obr. 48.a,b. Na povlaku GPTMS s částicemi TiO_2 bylo pozorováno několik větších trhlin (obr. 49.b) ovšem množství těchto trhlin bylo malé.

Za povlaky s nejlepší adhezí a s nejmenším počtem trhlin se dají považovat povlak z isopropoxidu titanu (kap. 3.3.4) a povlak GPTMS s částicemi TiO_2 (kap 3.3.5). Bohužel povlaky nebyly testovány na infračerveném spektrometru, tudíž výsledné složení vzniklé na povrchu vzorku je neznámé. Pro budoucí přípravu povlaků metodou sol – gel je třeba doporučit provést po každé přípravě povlaku pozorování na elektronovém mikroskopu, AFM a na infračerveném spektrometru, s cílem zjistit kompaktnost pozorovaného povlaku, jeho tloušťku a chemické složení. Vzhledem k výše popsaným vlastnostem připravených povlaků nebylo možné využít povlakované materiály pro stanovení tribologických a korozních vlastností ortodontických drátků.

5. Závěr

Cílem této diplomové práce bylo stanovení korozních a tribologických charakteristik u AISI 304 VAR, AKV Extra S, slitiny TMA a NiTi, které se používají pro ortodontické aplikace. Experimentální práce byly v rámci spolupráce provedeny pomocí zařízení čtyř různých pracovišť, VŠB – TUO (Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace), École Centrale Paris (Francie), École Centrale Lyon (Francie) a Université Claude Bernard Lyon 1 (Francie).

Příslušné korozní parametry byly zjišťovány pomocí cyklického potenciodynamického polarizačního testu na čtyřech typech materiálu ve Fusayamově roztoku umělých slin. Výsledky jsou uvedeny v tab. 7. Nejhorší korozní vlastnosti vykazovala ocel AKV Extra S průrazovým potenciál 151 mV, zatímco slitina TMA zůstala v pasivovaném stavu a slitina NiTi se rychle repasivovala. Zařízení pro stanovení tribologických vlastností neumožňovalo uchytit vzorky ve formě tenkých drátků takže pro tento typ měření musel být připraven masivní vzorek. Z tohoto důvodu byly tribologické zkoušky provedeny výhradně na slitině NiTi, jejíž složení odpovídalo drátkům používaným pro dentální aplikace (58,35 hm.% Ni a 41,65 hm.% Ti).

Pro různé potenciály byla stanovena proudová hustota a úbytek materiálu, jak ze vzorku tak z třecí kuličky. Potenciodynamický polarizační test pro stav bez tření a s třením ($F_n = 1, 2$ a 3 N), umožnil z polarizačních křivek od $-1,7$ V do $+1,7$ V (a zpět) s krokem 4 mV.s^{-1} stanovit hodnoty průrazových potenciálů. Z průběhu měření bylo možné usuzovat i na změnu oxidických vrstev vzniklých při polarizaci.

Odolnost vůči korozi bylo možné sledovat rovněž pomocí specifického polarizačního odporu, který byl stanoven na základě měření elektrochemické impedance. Bylo potvrzeno, že s rostoucí normálovou silou rostl úbytek materiálu jak vlivem koroze, tak mechanickým otěrem.

Metodika přípravy povlaků neumožnila získat dostatečně reprezentativní materiál, na kterém by mohli být stanoveny korozní vlastnosti výše uvedenými měřicími technikami.

6. Seznam použité literatury

- [1] Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications Ed. by Cristoph Leyens and Manfréd Peters. Wiley-VCH GmbH&Co.KGaA, 2003.
- [2] Binyamin, G., Shafi, B., Mery, C.: *Biomaterials: A primer for surgeons*. Seminars in Pediatric Surgery 15. 2006. 276-283.
- [3] Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani R.: *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review*. Progress in Materials Science 54. 2009. 397-425.
- [4] Shabalovskaya, S. A., Tian, H., Anderegg J. W.: *The influence of surface oxides on the distribution and release of nickel from Nitinol wires*. Biomaterials 30. 2009. 468-477.
- [5] Shabalovskaya, S., Anderegg, J., Humbeeck J. V.: *Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications*. Acta Biomaterialia 4. 2008. 447-467.
- [6] Clarke, B., Kingshott, P., Hou, X.: *Effect of nitinol wire surface properties on albumin adsorption*. Acta Biomaterialia 3. 2007. 103-111.
- [7] Shabalovskaya S. A., Rondelli, G. C., Undisz, A. L.: *The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces*. Biomaterials 30. 2009. 3662-3671.
- [8] Long, M., Rack, H.J.: *Subsurface deformation and microcrack formation in Ti-35Nb-8Zr-5Ta-O(x) during reciprocating sliding wear*. Materials Science and Engineering C 25. 2005. 382-388.
- [9] Jones, F. H.: *Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials*. Surface Science Reports 42. 2001. 75-205.
- [10] Wang, D., Bierwagen, G.P.: *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*. Progress in Organic Coatings 64. 2009. 327-338.

- [11] Rescoll Centre Technologique. *Dossier Techniques: Le Procédé sol-gel*. [online]. [citováno: 15.2.2010]. Dostupné z: <<http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf> >
- [12] Collignon, F.: *Cahier technologique Sol-Gel*. Centre de Ressources Technologiques en Chimie. 2008. 139s.
- [13] Audebert, P., Miomandre, F.: *Procédé sol-gel de polymérisation*. Techniques de l'ingénieur. J5820. 2005.
- [14] Barrau, O.: *Étude du frottement et de l'usure d'acier à outils de travail à chaud*. Disertační práce. Toulouse. L'Institut National Polytechnique de Toulouse. 2004. 172s.
- [15] Celis, J.P., Ponthiaux, P., Wenger, F.: *Tribo-corrosion of materials: Interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces*. Wear 261. 2006. 939-946.
- [16] Kubečka, P.: *Etude de comportement d'alliages passivables, acier duplex et alliage en fer-nickel, soumis à l'action combinée du frottement et de la corrosion*. Disertační práce. Paris. École Centrale de Paris. 1998. 179s.
- [17] Ridlová, M.: *Comportement en tribocorrosion des aciers inoxydables AISI 321 et Duplex 22-05 en environnements aqueux*. Disertační práce. Paris. École Centrale de Paris. 2003. 221s.
- [18] Liu, R., Li, D., Y.: *Modification of Archard's equation by taking account of elastic/pseudoelastic properties of materials*. Wear 251. 2001. 956-964.
- [19] Watson, S.W., Friedersdorf, F.J., Madsen, B.W.: *Methods of measuring wear-corrosion synergism*. Wear 181-183. 1995. 476-484.
- [20] Iwabuchi, A., Lee, J.W., Uchidate, M.: *Synergistic effect of fretting wear and sliding wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hank's solution*. Wear 263. 2007. 492-500.
- [21] Landolt, D., Mischler, S., Stemp, M.: *Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact*. Wear 256. 2004. 517-524.

- [22] Jacobson, S., Hogmark, S.: *Surface modifications in tribological contacts*. Wear 266. 2009. 370-378.
- [23] Mischler, S.: *Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation*. Tribology International 41. 2008. 573-583.
- [24] Gamry Instruments. *Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. [online]. [citováno: 1.3.2010] Dostupné z: <http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm>
- [25] Ponthiaux, P., Wenger, F., Drees, D.: *Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes*. Wear 256. 2004. 459-468.
- [26] Ponthiaux, P., Celis, J.P.: *Tribocorrosion testing for the characterization of CoCrMo biomedical alloys in simulated body fluids*. Guidelines for the inter-laboratory study. 2008.
- [27] Ponthiaux, P., Wenger, F., Richard, C.: *Tribocorrosion*. Techniques de l'ingénieur. COR 60. 2007.
- [28] Monticelli, C., Zucchi, F., Tampieri, A.: *Triboelectrochemical behaviour of a Si_3N_4 -TiN ceramic composite and a titanium alloy commonly used in biomedical applications*. Wear 266. 2009. 327-336
- [29] Metals Handbook. Vol.13A. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM International, 9 edition, 2003, 1135s. ISBN 10: 0-87170-705-5.
- [30] Landolt, D., Mischler, S., Stemp, M.: *Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal*. Electrochimica Acta 46. 2001. 3913-3929.
- [31] Jiang, J., Stack, M.M.: *Modelling sliding wear: From dry to wet environments*. Wear 261. 2006. 954-965.
- [32] Jemmely, P., Mischler, S., Landolt, D.: *Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion*. Wear 237. 2000. 63-76.

- [33] ASTM F 2129-01. *Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices*. In: Annual book of ASTM Standards, vol. 13.01m Conshohocken, PA: ASTM International. 2003.
- [34] Viennot, S., Lissas, M., Malquarti, G.: *Influence of casting procedures on the corrosion resistance of clinical dental alloys containing palladium*. Acta Biomaterialia 2. 2006. 321-330.
- [35] Schiff, N., Grosgeat, B., Lissac, M.: *Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires*. Biomaterials 25. 2004. 4535-4542.
- [36] Al-Hity, R.R., Kappert, H.F., Viennot, S.: *Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated ?* Dental Materials 23. 2007. 679-687.
- [37] Mammeri, F., Le Bourhis, E., Rozes, L.: *Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films Part I: Determination of the mechanical properties of thin films prepared by in situ polymerisation of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate)*. Journal of the European Ceramic Society 26. 2006. 259-266.
- [38] Pirhady Tavandashti, N., Sanjabi, S., Shahrabi, T.: *Corrosion protection evaluation of silica/epoxy hybrid nanocomposite coatings to AA2024*. Progress in Organic Coatings 65. 2008. 182-186.
- [39] Wu, L.Y.L., Chwa, E., Chen Z.: *A study towards improving mechanical properties of sol-gel coatings for polycarbonate*. Thin Solid Films 516. 2008. 1056-1062.
- [40] Le Bihan, V.: *Interactions de nano-objets luminescents (agrégats ou nano-films) avec leur environnements: effets structuraux et diélectriques*. Disertační práce. Lyon. Université Claude Bernard Lyon 1. 2008. 165s.
- [41] Poznyak, S.K., Zheludkevich, M.L., Raps, D.: *Preparation and corrosion protective properties of nanostructured titania-containing hybrid sol-gel coatings on AA2024*. Progress in Organic Coatings 62. 2008. 226-235.

[42] Chou, T.P., Chandrasekaran C., Limmer, S.J.: *Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection*. Journal of Non-Crystalline Solids 290. 2001. 153-162.

7. Použité symboly a jednotky

a	m	Poloměr plochy v kontaktu
A	m^2	Plocha v kontaktu
A_0	cm^2	Celková plocha vzorku
A_{akt}	cm^2	Aktivní plocha
B	mV	Konstanta
C	m^3	Ztráta materiálu vlivem koroze při absenci mechanického opotřebení
D	m	Celková protřená délka
E	V	Aplikovaný potenciál
E_0	V	Amplituda potenciálu
E_d, E_r	mV	Potenciál depasivace, potenciál repasivace
E_{konv}	mV	Konvenční potenciál pro hodnotu proudu 10^{-4} A
$E_{kor}, E_{kor}^p, E_{kor}^{tr}, E_{kor}^3$	V vs. REF	Korozní (volný) potenciál, korozní potenciál materiálu v pasivním stavu, během tření, po ukončení tření
E_t	V	Potenciál v čase t
E^*, E_1, E_2	GPa	Výsledný Youngův modul, Youngův modul třecí kuličky, tělesa
F	96485 C.mol^{-1}	Faradayova konstanta
f	Hz	Frekvence
F_n	N	Normálová síla
F_t	N	Tangenciální síla
$-F_t^{krit}$	N	Kritická tangenciální síla
H	N.m^{-2}	Tvrlost
I_0	A	Amplituda v čase t
I_c	mA	Korozní proud

$I_{\text{exp}}, I_a,$	A	Měřený, anodický, katodický proud
I_k		
I_t	A	Proud v čase t
i	A.cm ⁻²	Proudová hustota
i_1, i_2, i_3	A.cm ⁻²	Proudová hustota před, během a po ukončení tření
i_{akt}, i_p	mA.cm ⁻²	Proudová hustota materiálu v aktivním stavu, v pasivním stavu
J_{tot}	cm ³ .s ⁻¹	Celková ztráta materiálu během tribologického kontaktu
K	-	Konstanta
m	g	Hmotnost
M	g.mol ⁻¹	Molární hmotnost
N	-	Počet cyklů
n	-	Počet vyměněných elektronů
p	Pa	Tlak v kontaktu
p_0	Pa	Max. tlak vzniklý v bodě 0
p_{pr}	Pa	Průměrný Hertzův tlak
$p_{(x)}$	Pa	Rozdělení tlaku na povrchu
R	m	Poloměr třecí kuličky
R_p, R_{ps}	Ω	Polarizační odpor, polarizační odpor během tření
$R_{ps}^{akt}, R_{ps}^{pas}$	Ω	Polarizační odpor aktivní oblasti během tření, pasivní oblasti během tření
r_p, r_p^3	Ω.cm ⁻²	Specifický polarizační odpor, specifický polarizační odpor po ukončení tření
$r_{ps}^{akt}, r_{ps}^{pas}$	Ω.cm ⁻²	Specifický polarizační odpor materiálu v aktivním stavu během tření, v pasivním stavu během tření
S	m ³	Synergický příspěvek
T	m ³	Celková ztráta materiálu
t_p	s	Perioda mezi 2 úspěšnými kontakty
$V_{Al_2O_3}$	[%]	Poměrná objemová ztráta kuličky z Al ₂ O ₃

V_{akt}^m	cm^3	Ztráta materiálu díky mechanickému otěru aktivní oblasti
V_{akt}^k	cm^3	Ztráta materiálu díky korozi v aktivní oblasti
$V_{tř}$	cm^3	Celková ztráta materiálu v třené oblasti
W	m^3	Ztráta materiálu vlivem mechanického opotřebení při absenci koroze
$Z, Z(\omega),$ Z_i	Ω	Impedance
Z', Z''	Ω	Impedance na reálné ose, impedance na imaginární ose
ϕ	-	Fázový posun
μ, μ_{pr}	-	Koeficient tření, průměrný koeficient tření
ρ	g.cm^{-3}	Hustota
ν_1, ν_2	-	Poissonovy konstanty třecí kuličky, tělesa
ω	s^{-1}	Úhlová rychlost
